

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra analytické chemie a zkoušení materiálu

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Analýza jílových minerálů s vysokým obsahem interkalovaných prvků
metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie**

**Analysis of clay minerals with high content of intercalated elements by X-ray
fluorescence spectrometry**

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra analytické chemie a zkoušení materiálu

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Jana Zdrálková**
Studijní program: N3909 Procesní inženýrství
Studijní obor: 3911T008 Chemické a fyzikální metody zkoušení materiálu
Téma: **Analýza jílových minerálů s vysokým obsahem interkalovaných prvků metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie**
Analysis of clay minerals with high content of intercalated elements by X-ray fluorescence spectrometry

Zásady pro vypracování:

1. Zpracování literární rešerše týkající se aplikací rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRFS) a metod kalibrace.
2. Příprava referenčních materiálů jílových minerálů s vysokým obsahem Ag
3. Sestrojení kalibračního modelu pro XRFS pomocí připravených RM
4. Analýza reálných vzorků jílových minerálů interkalovaných stříbrem

Seznam doporučené odborné literatury:

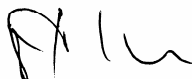
1. Bertin, E.P.: Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York – London, 1975
2. Tertian, R., Claisse F.: Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, Heyden & Son Ltd, London, 1982
3. Kolektiv autorů: Rentgenová spektrometrie, sborník přednášek z kurzu, 2 THETA, Český Těšín, 1997
4. Operační manuál k rentgenovému fluorescenčnímu spektrometru SPECTRO XEPOS
5. Meloun M., Militký J.: Statistické zpracování experimentálních dat, PLUS, s.r.o., Praha 1986

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Vladimír Tomášek, CSc.**

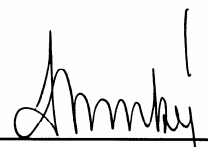
Datum zadání:

Datum odevzdání:



prof. Ing. Zdeněk Klika, CSc.
vedoucí katedry





prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- беру на ве́домі́, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на ве́домі́, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě .. 9. 5. 2010

.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

Poděkování

Velmi děkuji doc. Ing. Vladimíru Tomáškoví, CSc. za odborné vedení, cenné rady a za věcné připomínky při vypracování mé diplomové práce.

Děkuji RNDr. Martě Valáškové, CSc. za cenné rady, připomínky a mnohá doporučení, které pomohly k vypracování této diplomové práce.

Dále bych chtěla poděkovat Ing. Lucii Neuwirthové za pomoc při experimentální činnosti. Poděkování patří také celému kolektivu z Centra nanotechnologií, VŠB – TU Ostrava.

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá vývojem metody pro přesné stanovení stříbra v jílových minerálech (vermikulit a montmorillonit) interkalovaných stříbrem metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie. Vzhledem k nedostupnosti referenčních materiálů jílových minerálů s vysokým obsahem Ag musely být připraveny vlastní referenční materiály. Byla použita metoda tavenin vzorků s tetraboritanem litným. Pomocí těchto referenčních materiálů byly sestrojeny dva kalibrační modely pro XRFS, které vykazovaly lineární průběh. Poté byly pomocí nových kalibračních modelů proměřeny reálné vzorky interkalované stříbrem a bylo zjištěno, že nově vytvořené metody jsou vhodné pro stanovení stříbra ve vzorcích.

Klíčová slova: jílové minerály, vermikulit, montmorillonit, rentgenová fluorescenční spektrometrie, stříbro, referenční materiály, kalibrace

Abstract

This diploma thesis deals with development of method for precious determination of silver content in clay minerals (vermiculite, montmorillonite) intercalated with silver. To analyze all prepared samples was used x-ray fluorescence spectrometry. Due to the unavailability reference materials of clay minerals with a high silver content were prepared by their own highly homogenous reference materials. Method was used to melt the samples with di-lithium tetraborate. With those of reference materials were constructed two calibration models for XRFS. Using the new calibration models were measured real samples intercalated with silver and was demonstrated, that newly created methods for determination of silver are suitable for determination of silver content in samples.

Keywords: clay minerals, vermiculite, montmorillonite, x-ray fluorescence spectrometry, silver, reference materials, calibration

Obsah

1. ÚVOD	3
2. TEORETICKÁ ČÁST	
2.1. Jíly a jílové minerály	5
2.1.1 Fylosilikáty	6
2.2. Minerály skupiny smektitů	11
2.2.1. Montmorillonit	12
2.3. Minerály skupiny vermikulitů	14
2.3.1. Pravé vermikality	14
2.4. Rentgenová fluorescenční spektrometrie	16
2.4.1. Rentgenové záření	16
2.4.2. Vznik rentgenového spektra	16
2.4.3. Rentgenofluorescenční spektrometr	18
2.4.4. Princip a funkce energodisperzních rentgenových spektrometrů	18
2.4.5. Kvalitativní a kvantitativní RTG analýza	22
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	
3.1. Cíle experimentální části	23
3.2. Použité přístroje a chemikálie	23
3.2.1. Rentgenový spektrometr SPECTRO XEPOS	24
3.2.2. Tavicí pec VULCAN 5MA	25
3.3. Příprava vzorků	27
3.3.1. Příprava pelety	27
3.3.2. Příprava perly	29
3.4. Prvková analýza metodou XRFS	31
3.5. Příprava referenčních materiálů a výpočet jejich koncentrací	31
3.6. Posouzení homogenity referenčních materiálů	35
3.6.1. Posouzení homogenity referenčních materiálů u perel vermikulitu	35
3.6.2. Posouzení homogenity referenčních materiálů u pelety vermikulitu	38
3.6.3. Posouzení homogenity referenčních materiálů u perel montmorillonitu	40
3.6.4. Posouzení homogenity referenčních materiálů u pelety vermikulitu	43

3.7. Posouzení opakovatelnosti přípravy vzorku.....	44
3.8. Vývoj metody.....	47
3.9. Analýza reálných vzorků.....	50
4. DISKUZE.....	53
5. ZÁVĚR.....	56
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	57
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	59
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	60
SEZNAM TABULEK.....	62

1. ÚVOD

Tato diplomová práce se zabývá vytvořením metody pro přesné stanovení stříbra v antibakteriálních Ag/jílových kompozitních materiálech metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie. Jílové minerály jsou v přírodě takřka všudypřítomné. Tvoří podstatnou součást půd a mnoha sedimentárních hornin jako jsou jíly, jílové břidlice a mnohé další. Jedná se o poměrně nenápadný, ale pro každodenní život nepostradatelný materiál.

Jílové minerály mají obrovský praktický význam v nejrozmanitějších technologiích (keramický, stavební, farmaceutický, papírenský, kosmetický průmysl apod.). Jílové minerály pro své unikátní vlastnosti mají rovněž velký význam jako matrice pro nejrůznější funkční nanostruktury a tím je dáno jejich využití v nanotechnologiích. Široké využití jílových surovin je umožněno jejich hojným výskytem, snadnou dostupností a tím i nízkou cenou ve srovnání s cenou jiných látek obdobných vlastností. Nejvíce průmyslově využívanými jíly jsou kaolinit, montmorillonit a vermikulit.

. Zvyšující se nároky na nové materiály se specifickými vlastnostmi vedou k nutnosti modifikace nových technologických postupů přípravy a charakterizace materiálů s co největším spektrem použití. Současně s nutností minimalizace vedlejších produktů s ohledem na dopady těchto produktů na lidský organismus a životní prostředí je v dnešní době nutné cíleně připravovat a jasně charakterizovat technické materiály tak, aby splňovaly tyto nároky. Snadnou cestou k řešení se jeví např. využití modifikovaných jílových minerálů jako antibakteriálních plniv do polymerů, stavebních nebo sanitárních hmot. Oblast nanokompozitů patří v současnosti k velmi aktuálním materiálovým aplikacím. Vlastnosti nanokompozitních složek dovedou podstatně změnit celkový charakter výsledného kompozitního materiálu.

Z fyzikálního pohledu se čisté stříbro vyznačuje nejvyšší tepelnou a elektrickou vodivostí ze všech kovů a zároveň nízkou kontaktní rezistencí. Díky těmto vlastnostem a vysoké poddajnosti a kujnosti je používán v celé řadě aplikací (při výrobě CD a DVD nosičů, ve šperkařství, v lékařství, fotografický průmysl apod.). Nověji se ukazuje, že stříbrné částice mohou najít uplatnění v nanotechnologických postupech a aplikacích. Nanočástice stříbra, stejně jako nanočástice jiných ušlechtilých kovů, oplývají unikátními optickými a katalytickými vlastnostmi, které je činí mimořádně zajímavé nejen

ve výzkumné, ale i v technologické praxi. V Centru nanotechnologií na VŠB-TU Ostrava se připravují Ag nanokompozitní materiály vykazující antibakteriální chování.

Rentgenová fluorescenční spektrometrie patří mezi jednu z nejuniverzálnějších metod anorganické analýzy. Lze ji použít pro analýzu téměř všech prvků (kromě několika nejlehčích) v kapalných i pevných (kompaktní, práškové, lisované nebo v tenkých vrstvách) vzorcích. Nevýhodou této metody je značné ovlivnění výsledků obsahem matričních prvků. Pro kalibraci rentgenového fluorescenčního spektrometru je tedy nutné použít certifikované materiály. Vzhledem k nedostupnosti referenčních materiálů jílových minerálů s obsahem stříbra musí být nejprve připraveny vlastní referenční materiály, které stříbro obsahují. Typickými oblastmi využívající tuto analytickou metodu jsou především hutnictví (analýza surovin, odpadů hutní výroby), průmysl silikátů (analýza vápence, dolomitu), chemický průmysl (např. analýza síry a stopových prvků ve smolách), životní prostředí.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Jíly a jílové minerály

Jíl je směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvdne po vysušení či vypálení. Součástí jílu bývají především fylosilikáty (tj. silikáty s vrstevnou strukturou), dále i jiné minerály a organická hmota, které mohou, ale také nemusí ovlivňovat jejich plasticitu či tvrdnutí po vysušení a vypálení [1]. Unikátní vlastnosti jílu způsobují především nepatrné rozměry jednotlivých krystalů a jejich vrstevní struktura. Zejména se jedná o schopnost sorpce a iontové výměny, schopnost vázat vodu a díky struktuře vytvářet velký volný povrch (vnější povrch částic i vnitřní povrch mezivrstevné struktury) [2].

Jako organická hmota v zemině je označována frakce tvořená zbytky odumřelého rostlinného a živočišného materiálu a zbytky částečně rozložených a nesyntetizovaných rostlinných a živočišných zbytků. Zeminy se od sebe mohou lišit obsahem a chemickým charakterem organické hmoty (huminy, huminové kyseliny, fulvokyseliny). Organické složky v zemině mají vliv na pohyb, zadržování a retenci vody, jsou substrátem pro většinu organismů, mají vliv na detoxikaci nepříznivých látek a vykazují vysoké sorpční a chelatační vlastnosti [2].

Jílové částice se mohou vyskytovat jako volné částičky, často ulpívají na větších částicích, a nebo jsou vázané společně s organickou hmotou v organojílovém komplexu. Moderní metody rentgenové fluorescenční analýzy umožňují levné a rychlé stanovení vlastního složení jílu a jejich typu [2].

Rozdělení minerálů přítomných v jílech [1]:

1. Jílové minerály

Patří mezi ně všechny fylosilikáty a minerály skupiny alofánu, některé hydroxidy, oxy-hydroxidy a oxidy, které udělují jílu plasticitu a které se vytvrzují po vysušení či vypálení. Na rozdíl od fylosilikátů však bývají obvykle jen minoritními složkami jílu.

2. Doprovodné minerály

Jsou minerály, které sice mohou být v jílech obsažené, ale nepatří mezi výše uvedené jílové minerály [1]. Doprovodnými surovinami jílových minerálů jsou křemen, živce a uhličitán vápenatý [15].

2.1.1. Fylosilikáty

Fylosilikáty obsahují spojitě dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů, které jsou spojeny s dvojrozměrně periodickými sítěmi oktaedrů buď skupinami kationtů s koordinační sférou nebo jednotlivými kationty [1].

Z hlediska celkové struktury se fylosilikáty rozlišují na [1,3]:

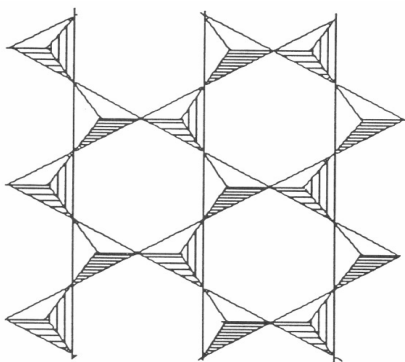
- planární fylosilikáty - jejich struktury obsahují spojitě dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů a oktaedrů (např. slídy, kaolinit)
- neplanární fylosilikáty – v jejich strukturách dochází k periodickému narušení planární fylosilikátové struktury nebo k ohnutí, či cylindrickému stočení fylosilikátových sítí (např. antigorit, chrysotil)

Planární fylosilikáty

Planární fylosilikáty obsahují spojitě dvojrozměrné sítě tetraedrů, kde jsou tetraedry vzájemně spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. Sítě tetraedrů jsou spojeny se sítěmi oktaedrů sdílením aniontů a vytváří tak vrstvy. Vrstvy mohou být mezi sebou spojeny například systémem vodíkových vazeb, nebo skupinami kationtů s koordinační sférou, nebo jednotlivými kationty a společně tak vytváří základní strukturní jednotku. Jako mezivrství bývá označován prostor mezi dvěma vrstvami a mezivrstevní materiál je chápán jako soubor iontů, atomů nebo jejich hydratovaných forem, koordinačních polyedrů či jejich sítí umístěných v mezivrství. Jedna vrstva plus mezivrství vytváří základní strukturní jednotku fylosilikátů, která představuje jeho úplné složení [1].

Tetraedrická síť

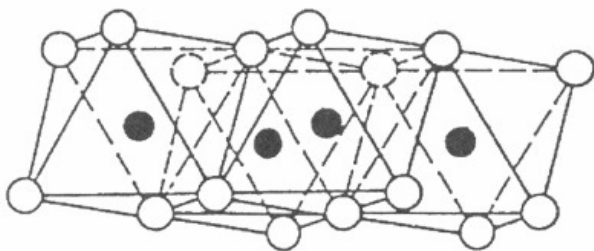
Jak již bylo uvedeno, základem struktury fylosilikátů je dvojrozměrně periodická síť tetraedrů $[TO_4]^{m-}$ (viz obrázek 1), které jsou vzájemně propojeny třemi vrcholy a čtvrtý směřuje kolmo nad rovinu sítě [1,3]. Jako T jsou označeny centrální kationty tetraedrů (nejčastěji Si^{4+} , dále Al^{3+} , Fe^{3+}) [1,4].



Obr. 1: Schéma tetraedrické sítě složené z tetraedrů $[\text{SiO}_4]^{4-}$ [4]

Oktaedrická síť

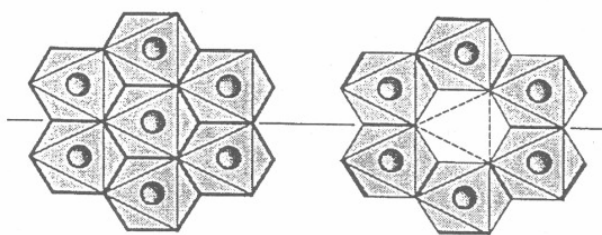
Nedílnou součástí struktury fylosilikátů jsou síť oktaedrů $[\text{MA}_6]^n$, které spolu sdílejí nejen vrcholy, ale i polovinu hran [3]. Centrální kationty oktaedrů jsou označeny jako M (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Li^+) a anionty jsou označeny jako A (O^{2-} , OH^- , F^-) [1,4]. Tři anionty (např. kyslíku) tvoří spodní vrstvu a tři anionty tvoří horní vrstvu a mezi vrstvami jsou uloženy oktaedrické kationty (viz obrázek 2) [3].



Obr. 2: Oktaedrická síť v atomárním zobrazení. Plnými kroužky jsou znázorněny oktaedrické kationty a prázdnými kroužky anionty [1]

Podle obsazení centrálních pozic kationty v oktaedrické síti rozlišujeme dva základní typy sítí [1,3]:

- a) trioktaedrickou – všechny oktaedrické pozice jsou obsazeny dvojmocnými kationty (nejčastěji Mg^{2+} a Fe^{2+}) (obr.3)
- b) dioktaedrickou – dvě ze tří oktaedrických pozic jsou obsazeny trojmocnými kationty (nejčastěji Al^{3+} a Fe^{3+}) a třetí pozice je vakantní (obr. 3)



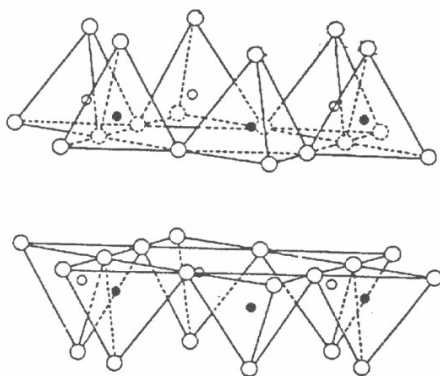
Obr. 3: Vlevo je schématicky znázorněna síť trioctaedrická, vpravo dioctaedrická síť. Obsazené oktaedrické pozice kationty jsou označeny kroužkem [3].

Ve strukturách přírodních jílových minerálů existuje velké množství izomorfních záměn a poruch v periodicitě, proto v dioctaedrické síti je součet oktaedrických kationtů menší než 2,5 a v trioctaedrické je tento součet větší než 2,5 [1,3].

Vzájemná vazba tetraedrických a oktaedrických sítí

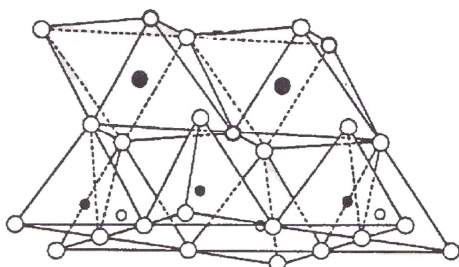
Ve strukturách fylosilikátů se jednotlivé typy sítí mohou propojovat následujícími způsoby [1,3] :

- 1) Spojení dvou tetraedrických sítí realizované mezi bazálními kyslíky těchto sítí prostřednictvím slabých van der Walsových sil nebo kationtů, které vytváří spolu s bazálními kyslíky koordinační polyedry a nebo kationtů s hydratačními obaly (obr. 4).



Obr. 4: Spojení dvou tetraedrických sítí přes roviny bazálních kyslíků těchto sítí. Plnými kroužky jsou znázorněny kationty a prázdnými kroužky anionty (kyslík) [1].

- 2) Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů (obr. 5). Vazby, které takto vznikají mají charakter polarizovaných kovalentních vazeb. Toto spojení se vyskytuje u všech fylosilikátů a díky jemu může docházet ke vzniku dvou typů vrstev.



Obr.5: Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů. Plnými kroužky jsou znázorněny kationty a prázdnými kroužky anionty (kyslík) [1].

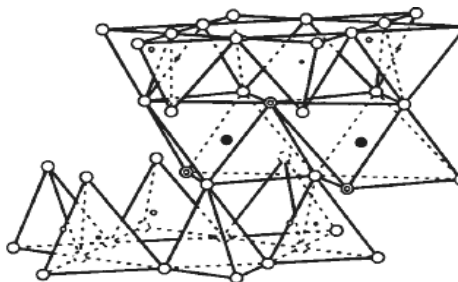
Typy vrstev:

a) Vrstvy 1:1

U tohoto typu vrstev jde o spojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě. Tetraedrická a oktaedrická síť mají jednu společnou rovinu kyslíkových atomů. Nesdílené kyslíkové atomy tetraedrů vytváří rovinu tzv. bazálních kyslíků (obr. 5).

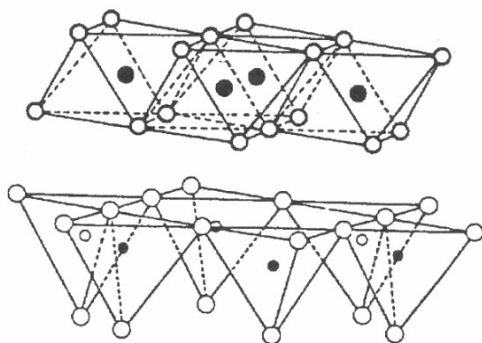
b) Vrstvy 2:1

U vrstev 2:1 se jedná o spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou (obr. 6). Díky opačné polaritě se připojuje každá tetraedrická síť svými apikálními kyslíky k síti oktaedrické. Oktaedrická síť a k ní přilehlé tetraedrické sítě mají společné dvě roviny kyslíkových atomů. Nesdílené kyslíkové atomy tetraedrů vytvářejí dvě roviny bazálních kyslíků.



Obr. 6: Schéma vrstvy 2:1. Plnými kroužky jsou znázorněny kationty a prázdnými kroužky tetraedrické anionty (kyslík) [1].

- 3) Spojení mezi bazálními kyslíky tetraedrické sítě a rovinou aniontů OH^- sítě oktaedrické (obr. 7). Toto spojení je realizováno pomocí vodíkových vazeb.



Obr. 7: Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes rovinu bazálních kyslíků tetraedrické sítě a rovinu aniontů OH^- oktaedrické sítě. Plnými kroužky jsou znázorněny kationty a prázdnými tetraedrické anionty (kyslík) [1].

Klasifikace planárních fylosilikátů

Níže uvedená klasifikace je založena především na strukturních a krystalochemických rysech základních strukturních jednotek planárních fylosilikátů [1].

Pro klasifikaci jsou použita následující kritéria:

- typ vrstev (1:1 nebo 2:1)
- obsah mezivrsteví
- náboj vrstvy x
- typ oktaedrických sítí (tri- nebo dioktaedrické)
- chemické složení

Podle typu vrstev lze rozlišit 1:1 fylosilikáty, u kterých je vzdálenost mezi vrstvami rovna cca 7 Å, zatímco u 2:1 fylosilikátů je tato vzdálenost ≥ 9 Å a závisí na obsahu mezivrsteví. V mezivrsteví fylosilikátů mohou být přítomny jednomocné nebo dvojmocné kationty, dále samostatné oktaedrické sítě, kde na místech aniontů vystupují skupiny OH^- , nebo hydratované vyměnitelné kationty. Existují však fylosilikáty bez mezivrstevního materiálu, v nichž jsou vrstvy vázány buď slabými van der Waalsovými silami nebo vodíkovými vazbami. V tabulce 1 je uvedena klasifikace planárních fylosilikátů podle Weisse a Kužvarta [1], která je upravena a jsou zde uvedeny nejčastěji se vyskytující přírodní minerály [1].

Tab. 1: Klasifikace planárních fylosilikátů

Skupina	Typ vrstev	Mezivrstevní materiál, náboj (x)	Typ oktaedrické sítě	Minerály (příklady)
serpentinu-kaolinu	1:1	bez materiálu, nebo jen H ₂ O x ~ 0	tri-	lizardit, berthierin, cronstedit,
			di-	kaolinit, dickit, nakrit, halloysit (planární)
slíd	2 : 1	nehydratované jednomocné katiónty x ~ 0,6-1,0	tri-	siderofylit, biotit flogopit, polytionit,
			di-	muskovit, fengit, seladonit, illit, glaukonit
smektitů	2 : 1	hydratované vyměnitelné kationty x ~ 0,2-0,6	tri-	saponit, hektorit, stevensit,
			di-	montmorillonit, nontronit, beidellit
vermikulitů	2 : 1	hydratované vyměnitelné kationty x ~ 0,6-0,9	tri-	trioktaedrický vermikulit
			di-	dioktaedrický vermikulit
chloritů	2 : 1	hydroxidová síť, x variabilní	tri-, tri-	pennin, klinochlor, sheridanit, korundofylit, chamosit
			di-, di-	Donbasit
			di-, tri-	cookeit, sudoit

2.2. Minerály skupiny smektitů

Jílové minerály této skupiny se vyskytují v podobě velmi malých krystalků s často porušenou strukturou. Jejich struktura je složena z dioktaedrických nebo trioktaedrických vrstev 2:1, které jsou mezi sebou vázány přes vyměnitelné kationty, společně s jejich hydratačními obaly, které jsou tvořeny molekulární vodou [1,3].

Významnou vlastností těchto struktur je schopnost přijímat do mezivrstevních prostor jak jednomocné (především Na⁺, K⁺), tak i dvojmocné (Ca²⁺, Mg²⁺) kationty, které jsou koordinovány s molekulami vody [1,3]. Tento vstup je spojen s prodlužováním strukturního parametru *c* ve směru kladu vrstev a tato vlastnost se označuje jako bobtnavost. V přírodě má tento proces velký význam, například smektity vykazují schopnost dlouhodobě vázat důležitý biogenní kationt K⁺. V praxi se používají jako velmi účinné iontoměniče [3].

Smektity se vyznačují bobtnavostí a turbostratickým uspořádáním. Toto uspořádání nevykazuje periodicitu ve směru kolmém na vrstvy. Dochází zde ke zcela nahodilému posunu či rotaci celých stavebních jednotek struktury, a to v libovolném směru rovnoběžném s vrstvami [1,5].

Smektity (zejména montmorillonit) tvoří podstatnou část měkké jemnozrnné jílové horniny zvané bentonit. Použití bentonitu je mnohostranné a řídí se jeho mineralogickým složením a technologickými vlastnostmi. Bentonit se používá jako pojivo ve slévárenském průmyslu, dále jako sorbent (čištění odpadních vod, odbarvování...), do vrtných výplachů, jako plniva (barvy, laky...), v papírenském průmyslu, ve stavebnictví (skládky odpadů...). V poslední době výrazně stoupá spotřeba bentonitu, kdy je používán jako sorbent exkrementů domácích zvířat („kočkolit“) [5].

Z hlediska technologického využití i přírodního výskytu patří mezi nejvýznamnější minerály skupiny smektitů bezesporu montmorillonit a minerály z řady montmorillonit-beidelit. Ostatní minerály této skupiny jsou poměrně vzácné [1].

2.2.1. Montmorillonit

Montmorillonity jsou definovány jako dioktaedrické smektity s typem vrstvy 2:1, s negativním nábojem v rozmezí od -0,2 do -0,6 a s hydratovanými vyměnitelnými kationty. Tvoří koncový člen dioktaedrických smektitů [5]. Montmorillonit je charakteristický tím, že tetraedrické pozice nevykazují žádnou nebo jen velmi malou míru substituce Al^{3+} za Si^{4+} [1].

Chemické složení vyjadřuje krystalochemický vzorec $\text{M}_{0,5}^+(\text{Al}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\square_{1,0})(\text{Si}_{4,0})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, kde M označuje možné mezivrstevní kationty výměnného typu (Ca^{2+} , K^+ , Na^+) a \square je symbol pro vakance v dioktaedrické síti [1,3].

V tabulce 2 jsou uvedeny analýzy prvkového složení montmorillonitu 41 Valdol, Bentonit C18 (41ValC18) z lokality Valdagno (Itálie) [8], dále Na-montmorillonitu (Na-MMT) [9], Na-montmorillonitu typu Wyoming (Na-MTWy), Ca-montmorillonitu (7EMC) z lokality S. Ercedi, Magliano, Campobasso (Itálie) [10].

Tab. 2: Chemická analýzy vzorku monmorillonitů [8,9,10]

Analyt	41ValC18	Na-MMT	Na-MTWy	7EMC
SiO ₂	55,88	64,86	58,40	66,80
TiO ₂	0,00	0,15	0,00	0,11
Al ₂ O ₃	17,07	24,14	20,30	17,57
MnO	0,01	0,00	0,00	0,00
MgO	3,58	3,39	2,60	2,48
CaO	0,15	0,61	0,62	0,01
Na ₂ O	2,53	3,90	2,34	2,70
Fe ₂ O ₃	8,71	2,29	3,88	2,61
K ₂ O	1,12	0,10	0,17	0,05
ZŽ	10,78	0,48	10,91	7,41
Σ	99,83	99,92	99,22	99,74

Montmorillonit patří mezi minerály s roztažitelnou strukturou. Výměnné kationty a molekuly vody jsou vázány v prostoru mezi jednotlivými vrstvami a způsobují tak expanzi krystalové struktury. Ve výsledku pak vnitřní povrchy převyšují vnější povrchovou plochu těchto jílových minerálů. Výsledný specifický povrch u montmorillonitu je pak až 700 – 800 m²/g. Například u kaolinitu s vrstvou 1:1 má tento povrch hodnotu pouze 5 – 20 m²/g [6].

Velký specifický povrch s aktivními sorpčními centry, vrstevný charakter struktury a přítomnost snadno vyměnitelných kationtů s molekulami vody v mezivrství montmorillonitu dovolují relativně snadnou přípravu jeho modifikovaných forem. Pro technologické aplikace jsou používány jak přírodní tak i modifikované formy (monoiontové, zejména s Na⁺, interkalované organickými a organometalickými kationty, interkalované velkými anorganickými polykationty) smektitů [1].

Montmorillonit vzniká především při zvětrávání bazických hornin rozlitých a sopečných skel. Vyskytuje se jako příměs ve spraších a slínech. Je důležitým jílovým minerálem našich půd [6].

2.3. Minerály skupiny vermikulitů

Vermikulity se v přírodě velmi často vyskytují jako šupinkovité agregáty či poměrně dobře vyvinuté tabulkové krystaly. Jejich struktura je tvořena 2:1 vrstvami, přičemž mezivrstevní prostor je obsazen hydratovanými výměnnými kationty. Vrstvy 2:1 jsou trioktaedrické a jako dominantní oktaedrický kationt vystupuje Mg^{2+} [1]. Jediným minerálem této skupiny je trioktaedrický a dioktaedrický vermikulit [3].

2.3.1. Pravé vermikulity

Mezi pravé vermikulity jsou řazeny přírodní formy, které vznikají nejčastěji alterací flogopitu či biotitu. Mezivrstevní kationt K^+ je během zvětrávacích procesů nahrazen především Mg^{2+} , za současného vytvoření hydratačních obalů kolem mezivrstevních kationtů a vzniku Mg-vermikulitu. Přírodní proces přeměny je dlouhodobý proces a probíhá nepřímo přes stádium smíšených struktur vermikulitu/flogopitu (biotit). Kationtová výměna a hydratace je realizována jen u některých slídových vrstev [3].

Chemické složení vyjadřuje obecný krystalochemický vzorec $(Mi_v.nH_2O)(R_z^{2+}R_y^{3+})(Si_{4-w}(Al,Fe^{3+})_w)O_{10}(OH)_2$, kde Mi jsou mezivrstevní vyměnitelné kationty, jimiž je kompenzován náboj vrstvy 2:1. U přírodních vermikulitů je nejčastějším mezivrstevním výměnným kationtem Mg^{2+} [1,3].

V tabulce 3 jsou uvedeny analýzy prvkového složení tří vzorků vermikulitu a to z lokalit Santa Olalla (Huelva, Španělsko), Paulistana (Piauí, Brazílie) a Západní Čína [7].

Tab. 3: Chemické analýzy vermikulitů [7]

Analyt	Sta. Olalla [%]	Piauí [%]	China [%]
SiO ₂	35,928	39,94	43,221
TiO ₂	0,329	1,125	1,013
Al ₂ O ₃	15,777	9,265	11,870
Cr ₂ O ₃	0,030	0,062	0,162
FeO	3,270	6,695	4,283
MnO	0,135	0,044	0,008
MgO	24,133	25,475	24,270
CaO	0,294	0,204	0,401
Na ₂ O	0,124	0,039	0,711
NiO	0	0,020	0,038
K ₂ O	0,033	3,539	7,483
Σ	80,052	86,407	93,458

Vermikulit patří také do skupiny minerálů s roztažitelnou strukturou. U vermikulitu je stupeň roztažitelnosti krystalové struktury menší než u montmorillonitu. Je známo, že kationtová výměnná kapacita z důvodu vysoce negativního náboje převyšuje kationtové výměnné kapacity jiných jílových minerálů, včetně montmorillonitu [6].

Vermikulit při zahřátí na teplotu 700 °C až 900 °C silně expanduje a únikem vody z mezivrstev zvyšuje svůj objem až dvacetinásobně. Expandovaný vermikulit je lehký, dobře izoluje tepelně i zvukově, je chemicky inertní, nedráždivý, bez zápachu, nezvětrává a je žáruvzdorný. Díky těmto vlastnostem se používá jako lehčené plnivo stavebních hmot, obkládací izolační desky a volně sypané izolace. Vermikulit se používá ve směsi s portlandským a hlinitanovým cementem k izolaci parního potrubí, pecí, boilerů apod. Je součástí žáruvzdorných hmot (slinuje při 1230 °C, taje při 1315 °C), žárobetonů a pěstovacích hmot. Vermikulit se používá v brzdových obloženích s pryskyřičným pojivem a v obložení spojkových kotoučů. Dále může být využit k absorpci průmyslových hnojiv, může být nosičem herbicidů a insekticidů, což umožňuje jejich transport v podobě suspenzí. Neexpandovaný vermikulit v bytových přepážkách snižuje nebezpečí požárů. Vermikulit se používá k zachycování radioaktivního a toxického odpadu.[1]

Budoucnost využití vermikulitu je závislá na tom, zda je schopen odolat konkurenci levnějšího perlitu v izolačních hmotách a konkurenci polystyrenu ve stavebnictví. Rozhodující bude používání vermikulitu v chemické katalýze, při čištění vody a při nakládání s toxickými a nukleárními odpady [1].

2.4. Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRFS)

Rentgenová fluorescenční spektrometrie je nedestruktivní instrumentální metoda kvantitativní i kvalitativní analýzy prvků, založená na měření vlnové délky rentgenového záření a na vyhodnocení intenzit spektrální čáry [13].

2.4.1. Rentgenové záření

Rentgenové záření (RTG, X-ray) je elektromagnetické záření s velmi krátkou vlnovou délkou, která je zhruba 1000krát menší než vlnová délka viditelného světla. Jako pro každé elektromagnetické záření, platí i pro něj tzv. dualismus. To znamená, že je někdy výhodné popisovat jej jako záření o určité vlnové délce a někdy jej lze chápat jako tok částic (fotonů) o určité energii [12].

Kvantový charakter záření je popisován jeho energií [12]:

$$E = h \cdot \nu \quad (1)$$

kde E je energie záření [keV]
 h - Planckova konstanta $4,135 \cdot 10^{-15}$ [eVs]
 ν - frekvence fotonu [s^{-1}]

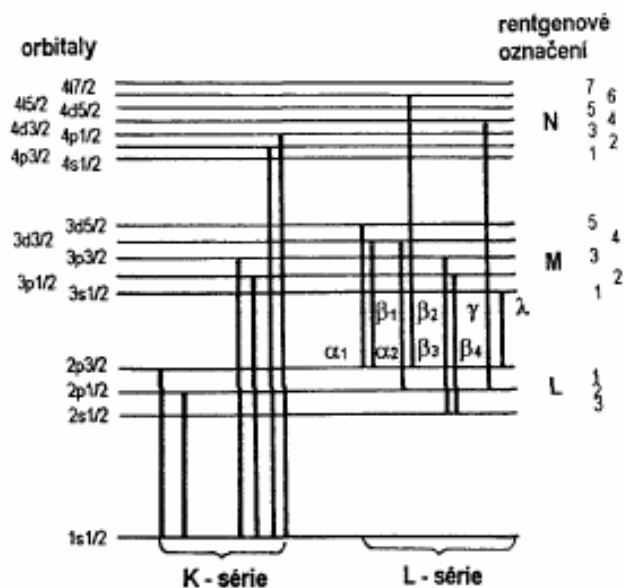
Vztah mezi vlnovou délkou a frekvencí [12]:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2)$$

kde c je rychlost světla [m/s]
 λ - vlnová délka [nm]
 ν - frekvence fotonu [s^{-1}]

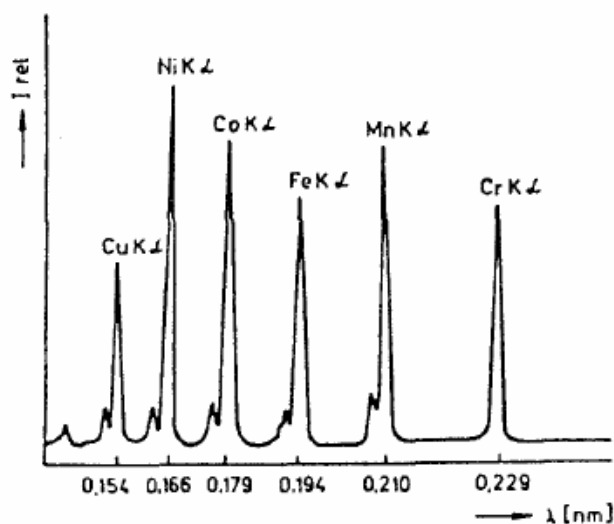
2.4.2. Vznik rentgenového spektra

Při interakci atomu s fotonem, urychlenými částicemi (elektrony, protony, α -částice atd.) nebo se zářením gama (složka radioaktivního záření) o dostatečné energii dojde k vyražení elektronů z vnitřních atomových slupek. Slupka nejbližší jádru se označuje jako K (s-elektrony), dále L (p-elektrony), M (d-elektrony) atd. (obr. 8) [11].



Obr. 8: Znázornění hlavních přechodů v rentgenovém spektru pro hladiny K a L [11]

Na uvolněné místo přeskočí elektron z vyšší hladiny a energetický rozdíl mezi oběma hladinami se vyzáří formou rtg záření, což se ve spektru projeví charakteristickou čarou. Každý prvek má řadu spektrálních čar (obr. 9) [11].



Obr. 9: Rentgenové fluorescenční spektrum [11]

Přeskoky elektronů z vyšších hladin na nižší se řídí kvantovými pravidly. Přechodem elektronů z vyšších hladin na hladinu K vznikají K série (K α 1, K α 2 při přechodu z hladiny L atd.), na hladinu L vznikají L série (L α 1, L α 2 atd.) apod., přičemž

poloha sérií se s rostoucím atomovým číslem prvku posunuje k vyšším energiím (tzn. kratším vlnovým délkám [11].

V některých případech nedojde k vyzaření energie ve formě fotonu, ale dojde k vyražení elektronu z vyšší energetické hladiny a tento proces je nazýván jako Augerův neboli nezářivý proces. Vyražené elektrony se označují jako Augerovy elektrony. Augerův efekt je běžnější u prvků s nízkým atomovým číslem, protože elektrony jsou volněji vázány a fotony snadněji absorbují. Augerův efekt je více zřetelný pro L série než pro K série [11,13].

2.4.3. Rentgenofluorescenční spektrometr

Princip funkce rentgenového fluorescenčního spektrometru: na vzorek působí energie ve formě rtg. záření z rentgenové lampy nebo radioaktivní záření z radionuklidů, čímž dochází k vybuzení charakteristických spektrálních čar prvků vzorku. Takto vzniklé sekundární (fluorescenční) záření v sobě nese informaci jak o kvalitativním prvkovém složení vzorku tak o kvantitativním složení vzorku [12].

Podle toho, jak je sekundární záření dále zpracováváno, dělíme spektrometry na [12]:

- 1) **vlnově disperzní** (WD XRF) – záření je rozkládáno podle vlnových délek na mřížce krystalu, oddělený paprsek dopadá na detektor (scintilační nebo proporcionální), který registruje prošlé fotony ve formě pulzů, jejichž četnost odpovídá intenzitě záření.
- 2) **energodisperzní** (ED XRF) – záření dopadá jako celek na polovodičový detektor, který registruje dopadající fotony. Signál je pak elektronicky dělen podle amplitudy pulzů, odpovídající energii registrovaného fotonu. Četnost fotonů příslušející určité amplitudě pulzu pak odpovídá intenzitě záření dané spektrální čáry.

2.4.4. Princip a funkce energodisperzních rentgenových spektrometrů

Vzorek je ozařován primárním zářením z rentgenovy trubice nebo radionuklidu [12]. Radionuklidy se používají jako budící zdroje již ve velmi omezené míře (pouze tam, kde se předpokládá nutnost dlouhodobého provozu bez zdroje elektrické energie) a jsou nahrazeny novými generacemi miniaturizovaných rentgenek o malém výkonu, ale zejména příkonu (velký důraz kladen na jejich účinnost a tím zmenšení spotřeby energie [14].

Ze vzorku vychází charakteristické záření přítomných prvků s rozptýleným primárním zářením a vstupuje do detektoru [12]. Schéma energodisperzního spektrometru (EDS) je zobrazeno na obrázku 10.



Obr. 10: Schéma energodisperzního spektrometru [12]

Polovodičové detektory jsou používány především v ED XFR. Nejčastěji používanými detektory jsou křemíkový, Si (Li) a germaniový, Ge (Li) detektor dopovaný stopami lithia [11]. Detektor tvoří nejdůležitější součást spektrometru. Od jeho konstrukce a kvality se odvozují všechny důležité vlastnosti přístroje (energetická rozlišovací schopnost a detekční účinnost). Po dopadu rtg fotonů do detektoru dojde ke vzniku páru elektron – díra a napětového impulsu. Úkolem detektoru je přenést energii fotonů na napětové impulsy [12]. Impulzy jsou podle výšky amplitudy zařazovány do příslušných kanálů, ve kterých se akumulují pulzy o stejné amplitudě. Tím se od sebe dělí rtg fotony podle energie a zároveň se měří jejich četnost pro kvantitativní vyhodnocení [11].

Výhodou tohoto detektoru jsou malé rozměry díky 100 až 1000 násobně absorpční schopnosti pro rtg záření oproti plynovým detektorům, lepší energetická rozlišovací schopnost, neruší čary vyšších řádů a díky vysoké pohyblivosti nábojů jsou jeho impulzy mnohem kratší [12,15].

Pomocí energodisperzního spektrometru lze analyzovat širokou škálu materiálů ve velkém koncentračním rozmezí od jednotek ppm až do 100 %. Velmi jednoduché jsou i analýzy roztoků (zvláště pro jednoduchý způsob kalibrace), protože vzájemné ovlivnění prvků i změny absorpce záření jsou v jednotné matici prakticky zanedbatelné. Výhodou

energiodisperzního spektrometru je simultánní měření a zobrazení všech prvků ve zvoleném rozsahu a tím i velice rychlá kvalitativní analýza. Tyto přístroje mají velmi těsnou geometrii měření mezi zdrojem záření, vzorkem a detektorem. Spektrometry mají dobrou stabilitu a malé rozměry [12].

Nevýhodou XRFS je značné ovlivnění výsledků obsahem matričních prvků. Pro kalibraci spektrometru je tedy nutné použít certifikované referenční materiály o podobném složení jako materiály, které mají být analyzovány [12].

Metoda fundamentálních parametrů (metoda bezstandardové analýzy) spočívá v teoretickém výpočtu intenzit fluorescenčního záření pro vzorek přibližného (průměrného) složení a srovnání takto získaných intenzit s měřeními. Postupně se koriguje složení vzorku až se získá přibližná shoda vypočtených a změřených intenzit. Poslední použité koncentrace ve výpočtu se pak považují za skutečné složení vzorku. Při fundamentální parametrické metodě se teoretické intenzity počítají za předpokladu homogenního a dostatečně silného vzorku. Cílem této metody je matematické stanovení mezivzorkového ovlivnění (matričních vlivů) při rentgenofluorescenční analýze. Metoda fundamentálních parametrů je vhodná pro semikvantitativní stanovení pokud není k dispozici dostatečný počet referenčních materiálů [12].

Pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie lze studovat vzorky pevné, kapalné nebo práškové. Vzorky je možné pomocí této metody měřit ve formě vyliisovaných pelet, vytavených perel anebo v kyvetách [12].

Příprava pelet

K přípravě pelety se musí navážít určité množství vzorku a pojidla. Účinnými pojidly mohou být: grafit, chromatografická celulóza, ethyl-, methyl-, nebo hydroxy-celulóza, polyvinylalkohol, škrob, syntetické pryskyřice, vosky, mastné kyseliny, soli (dusičnan draselný KNO_3), organické kyseliny apod. Pojidel se má používat jen tolik, kolik je nezbytně nutné pro získání pevné tabletky, protože pojidla obsahují převážně lehké prvky a zvyšují rozptyl záření a tím i pozadí [18]. Navážená směs se musí důkladně promíchat a následně zhomogenizovat v třecí misce. Práškový vzorek smíchaný s pojidlem se z třecí misky převádí do lisovací matrice (nejčastěji vyrobené z nitridované oceli o průměru 32 mm). Tato lisovací matrice se stlačí určitým tlakem (10 až 60 kN) při výdrži několika sekund [12]. Po uvolnění tlaku se z lisovací matrice vyjme hotová peleta.

Vylisovaná tableta musí být odolná při manipulaci, mít hladkou plochu, nesmí obsahovat nevázanou vodu, plyny, páry, které by ve vakuu snižovaly pevnost tablety. Pro zvýšení pevnosti tablety se používá hliníkových misek nebo prstenců z olova či oceli apod. Aby ozařována plocha byla dokonale hladká, musí být protilehlá plocha lisovacího nástroje buď metalograficky vyleštěná nebo se také někdy lisuje proti skleněné desce [12].

Příprava tavených perel

K přípravě perly se analyzovaný vzorek a tavidlo naváží v předepsaném poměru do tavícího kelímku. Nejčastějšími tavidly jsou: alkalické boritany (zejména tetraboritan disodný $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, tetraboritan dilithný $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a metaboritan lithný LiBO_2). V některých případech jsou výhodnější směsi těchto tavidel. Jedná-li se o stanovení lehkých prvků, pak jsou výhodnější lithné boritany a to pro podstatně nižší absorpční koeficient.

Tavidlo, ať už čisté nebo spolu s přísadami, má mít konstantní složení včetně obsahu vázané vody, musí být přiměřeně hrubě zrnité (jemně mleté tavidlo by velmi rychle pohlcovalo hygroskopickou vodu), má snadno rozpouštět oxidy a případně i kovy, nenarušovat kelímky ze slitin drahých kovů, dávat stabilní, hygroskopickou a vůči atmosférickým vlivům odolnou perlu apod. [12, 18].

Pro přípravu tavených vzorků by poměr tavidla ku vzorku měl být zvolen tak, aby všechny prvky přítomné v analyzovaných materiálech mohly být homogenně převedeny tavením do tuhého roztoku a aby přesnost stanovení měřených stopových koncentrací prvků byla přijatelná [19]. Ohřev směsi vzorku a tavidla se nejčastěji provádí v kelímcích ze slitiny platiny, lze však použít i kelímky ze skleněného grafitu. Jak odlévací miska tak i tavící kelímek se vyrábějí z nesmáčivých slitin (nejčastěji PtAu nebo PtRhAu) [18]. Platinové kelímky i misky snášejí vysokou teplotu a dochází u nich k velmi malé korozi [20].

Navážená směs se promíchá a nechá se vytavit v tavícím zařízení (vysokofrekvenční nebo plynové). Z tavícího kelímku se roztavená tavenina odlije do vhodné tenké žhavené odlévací misky. Tato miska drží jen za okraje, aby mohla být rychle chlazena okolním vzduchem [18]. Výsledkem takového tavení je boritanová perla.

Pokud kelímky vyžadují po vytavení vyčištění je jednou z možností je znovu vytavit s přídavkem čistého tavidla. Jiný způsob spočívá ve vyvařování kelímků ve zředěné (asi 10 %) kyselině dusičné [18].

Připravené perly nesmí mít na měřené ploše žádná vadná místa. Výhodou metody přípravy perel je vysoká spolehlivost výsledků, eliminace vlivu granulometrického, mineralogického, krystalografického a fázového složení, eliminace vlivů chemické vazby, odstranění vlivu heterogenity, podstatné snížení meziprvkového ovlivnění [15]. Nevýhodami metody perel jsou problémy se stanovením některých těkavých prvků (např. S, K, As), potřeba tavidel a speciálního nádobí ze slitin PtAu nebo PtRhAu, potřeba tavící pece, vyšší náklady ve srovnání s lisovací metodou [12].

2.4.5. Kvalitativní a kvantitativní RTG analýza

Kvalitativní analýza je založena na poloze rentgenových čar (vlnové délce rentgenového záření). Kvantitativní analýza je založena na vyhodnocení intenzity analytické čáry. Závislost intenzity na koncentraci je v nejjednodušším případě lineární. Četné odchylky od linearity mohou být způsobeny přítomností dalších prvků ve vzorku, které rovněž emitují sekundární rentgenové záření [11].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Cíle diplomové práce

Cíle této diplomové práce jsou následující:

- vypracování metodiky pro přesné stanovení obsahu stříbra v kompozitních materiálech na bázi jílu/Ag s využitím jílových minerálů (montmorillonitu a vermikulitu) jako nosičů částic oxidu stříbrného Ag_2O
- příprava referenčních materiálů jílových minerálů s obsahem stříbra
- sestavení kalibračního modelu pro XRFS pomocí připravených referenčních materiálů

3.2. Použité přístroje a chemikálie

a) použité chemikálie

- oxid stříbrný Ag_2O p.a.
- tetraboritan lithný $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (FX-100-2)
- mikromletý vosk
- 15 % kyselina citrónová
- destilovaná voda
- jílové minerály: montmorillonit - z lokality Ivančice (označení: 3210/08)
vermikulit - Brazílie (označení: 408/08)

b) použité přístroje a zařízení

- rentgenový fluorescenční spektrometr SPECTRO XEPOS
- tavící pec VULCAN 5MA
- laboratorní mlýn
- laboratorní hydraulický lis
- ultrazvuková čistička s ohřevem
- laboratorní váhy
- laboratorní sklo

3.2.1. Rentgenový spektrometr SPECTRO XEPOS

K analýze jílových minerálů byl použit energodisperzní polarizační rentgenový multielementární fluorescenční spektrometr SPECTRO XEPOS (obr. 11).

Rentgenový spektrometr SPECTRO XEPOS se skládá z následujících součástí:

- Pd rentgenka s koncovým okénkem
- výměník s osmi polarizačními sekundárními terčíky zajišťující určení prvků od sodíku až po uran
- autosampler s dvanácti pozicemi, pro vzorky o průměru 32 a 40 mm
- autosampler s osmi pozicemi pro vzorky o průměru 40 mm s možností otáčení vzorku
- polovodičový SDD detektor (Silicon Drift Detector)
- software X-LAB Pro, sloužící pro řízení funkcí spektrometru a vyhodnocení dat
- počítač



Obr. 11: Rentgenový fluorescenční spektrometr SPECTRO XEPOS [13]

Tento přístroj je vybaven nízkovýkonnou (50 wattovou) rentgenovou lampou s koncovým berylliovým okénkem a palladiovou (Pd) anodou. Výměník obsahuje osm polarizačních terčíků, což nabízí mnoho různých budících podmínek a zajišťuje optimální určení prvků od sodíku po uran. Přítomná clonka umožňuje výměnu vzorku bez vypnutí rentgenky a zvyšuje stabilitu systému. Měření je prováděno v héliové atmosféře [16].

Spektrometr využívá nejmodernější SDD (Silicon Drift Detector). Využívá se elektrické chlazení detektoru místo konvenčního pomocí tekutého dusíku. Maximální počet zpracovaných pulzů je 120 000 cps. Vysoké spektrální rozlišení a vysoký poměr čtení se odráží ve zkráceném měřicím čase a zlepšenou přesností měření [15, 16].

Nejen výkonné analytické součásti, ale také přesné uspořádání analytické komory zajišťují výjimečný analytický výkon. Přesnost talíře a zásobník významně přispívají ke snížení ovlivnění mechanických a fyzických změn a zlepšení analytických výsledků [16].

3.2.2. Tavicí pec VULCAN 5MA

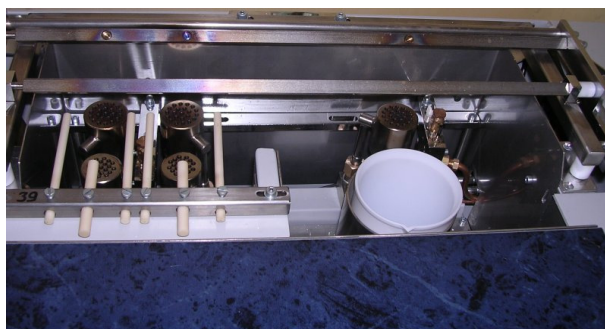
Tavicí pec VULCAN 5MA firmy HD Elektronik je automatické zařízení, které slouží k převedení sypkých práškových materiálů v platinových kelímcích do formy skleněné perly [17]. Tavicí zařízení je znázorněno na obrázcích 12 a 13.



Obr. 12: Plynová tavicí pec VULCAN 5MA; čelní pohled [15]

Hlavní součástí pece jsou dvě stanice s hořáky, nad které se do automaticky uzavíratelné rampy umístí platinové kelímky s analyzovaným vzorkem. Před těmito hořáky jsou umístěny dva nižší kahaný sloužící k předehřevu platinových talířků pro odlévání taveniny. Platinové talířky se pokládají na keramické tyče, které jsou nastaveny do stabilní polohy se střední zarážkou, tak aby umístění talířků bylo vždy konstantní a nedošlo k vylití žhavé taveniny do prostoru hořáků. Dále přístroj obsahuje třetí hořák pro převedení vzorků do roztoku a následnou analýzu pomocí atomové emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (AES-ICP). Do kahanů je přiváděna z tlakových lahví směs plynů a to propanbutanu, kyslíku a vzduchu. Kyslík slouží k nastavení výhřevnosti plamene (čím více kyslíku se přidá, tím vyšší teploty lze docílit) [15, 17].

Při použití tohoto přístroje odpadá nutnost manuálního nastavování průtoku plynu díky vestavěnému mikroprocesoru, který má přístroj od začátku až do konce tavení plně pod kontrolou [15].



Obr. 13: Plynová tavící pec VULCAN 5MA; horní pohled [15]

Tavící fáze [17]:

- 1) **přehřev = preheating** – nízká teplota, kde vzorek může být automaticky přeoxidován
- 2) **předtavení = prefusion** – vysoká teplota, bez míchání kelímku, aby nedošlo k vyprsknutí ještě neroztaveného vzorku
- 3) **hlavní tavení 1 = main fusion 1** – vysoká teplota během níž dochází k míchání taveniny v kelímku podle časového harmonogramu jednotlivých programů. Kahany pro přehřev talířků jsou vypnuty.
- 4) **hlavní tavení 2 = main fusion 2** – vysoká teplota tavení během níž dochází k míchání taveniny v kelímku, tavení pokračuje. Od začátku této fáze začíná přehřev odlévacích talířků.
- 5) **odlévání** – automatické odlévání roztaveného vzorku na přehřátý talířek
- 6) **chlazení** – zapnutí chlazení perly nejprve teplým, poté studeným vzduchem

Každá z těchto uvedených tavících fází je nastavitelná co do času, průtoku plynu, vzduchu a míchání.

Pro vytavení boritanových perel byly na tavící peci VULCAN nastaveny následující parametry tavení, které byly pro všechny vzorky konstantní:

- přehřev: 180 sekund
- předtavení: 780 sekund
- hlavní tavení 1: 960 sekund

- hlavní tavení 2: 300 sekund
- odlévání: 7 sekund
- chlazení: 360 sekund

3.3. Příprava vzorků

V chemických laboratořích existuje celá řada přístrojů pro rychlou analýzu různých materiálů a rentgenový fluorescenční spektrometr je jedním z nejvýkonnějších. Mezi významné výhody rentgenové spektrometrie patří možnost stanovení složek v obsazích od několika ppm do desítek procent v nejrůznějších matricích. Nevýhodou oproti jiným analytickým metodám je řešení problémů při stanovení lehkých prvků. Oxidické materiály je možné převážně analyzovat ve formě lisovaných tablet nebo tzv. tavených perel. Tavení s boritany alkalických kovů v PtAu kelímcích je efektivní metodou rozložení matrice vzorku na reprodukovatelnou formu tuhého roztoku [19].

Nejrozšířenější jsou dnes v praxi metody přípravy vzorků pro rentgenové fluorescenční analýzy lisováním, tavením. Cílem přípravy vzorku k analýze je získat homogenní vzorek o vhodné velikosti a mechanických vlastnostech. Důležité je také potlačit vlivy rušící XRFS analýzu (velikost částic, mineralogické složení a mezivprvkové ovlivnění) [19].

Hlavním problémem u měření XRFS je nedostupnost referenčních materiálů jílových minerálů s obsahem oxidu stříbrného Ag_2O . Z tohoto problému vyplynula nutnost přípravy vlastních referenčních materiálů vhodných pro kalibraci rentgenového fluorescenčního spektrometru.

3.3.1. Příprava pelety

K přípravě pelety bylo do kádinky naváženo 4 g vzorku (montmorillonit nebo vermikulit plus určité množství oxidu stříbrného Ag_2O) a 0,9 g pojidla, čímž byl v tomto případě mikromletý vosk. Směs v kádince byla důkladně promíchána a následně zhomogenizována v achátové třecí misce. Práškový vzorek smíchaný s voskem byl z třecí misky převeden do lisovací matrice. Tato lisovací matrice byla stlačena pomocí laboratorního hydraulického lisu určitým tlakem ($p = 10 \text{ tun}$) na určitou dobu (několik sekund). Po uvolnění tlaku byla z lisovací matrice vyjmuta hotová peleta. Takto vy lisované pelety o průměru 32 mm byly analyzovány pomocí rentgenového fluorescenčního

spektrometru SPECTRO XEPOS. Tímto postupem byly postupně vylisovány pelety montmorillonitu i vermikulitu s přibližným obsahem 0,5 %, 1 % a 2 % stříbra. Následně byly vypočítány přesné koncentrace stříbra (podle vztahu 3) v takto připravených peletách (tabulka 4).

Výpočet přesné koncentrace stříbra ve vzorku:

$$c_{Ag} = \frac{m_{Ag_2O} \cdot \frac{2 \cdot M_{Ag}}{M_{Ag_2O}}}{m} \cdot 100 \quad (3)$$

kde c_{Ag} je koncentrace stříbra [%]

m_{Ag_2O} - navážka oxidu stříbrného [g]

M_{Ag} - molární hmotnost stříbra [g/mol]

M_{Ag_2O} - molární hmotnost oxidu stříbrného [g/mol]

m - hmotnost oxidu stříbrného a jílového minerálu = hmotnost směsi [g]

Tab. 4: Navážky Ag_2O , vermikulitu (VMT), montmorillonitu (MMT) a výpočet koncentrace stříbra ve vzorku

	VMT +0,5% Ag	VMT +1% Ag	VMT +2% Ag	MMT +0,5% Ag	MMT +1% Ag	MMT +2% Ag
navážka VMT a MMT [g]	3,9817	3,9609	3,9207	3,9788	3,9577	3,9143
navážka Ag_2O [g]	0,0198	0,0421	0,0841	0,0217	0,043	0,086
hmotnost směsi [g]	4,0015	4,0030	4,0048	4,0005	4,0007	4,0003
koncentrace Ag [%]	0,4607	0,9792	1,9552	0,5050	1,0007	2,0016

Příklad výpočtu přesné koncentrace stříbra u vermikulitu s obsahem 0,5 % Ag:

$$c_{VMT+0,5\% Ag} = \frac{m_{Ag_2O} \cdot \frac{2 \cdot M_{Ag}}{M_{Ag_2O}}}{m} \cdot 100 = \frac{0,0198 \cdot \frac{2 \cdot 108}{232}}{4,0015} \cdot 100 = 0,4607 \%$$

3.3.2. Příprava perly

Nejrozšířenější metodou přípravy oxidických materiálů pro rentgenovou fluorescenční analýzu je tavení [18]. K přípravě perly bylo do tavicího platinového kelímku nejprve naváženo 3 g tavidla, poté 1 g analyzovaného vzorku (montmorillonitu nebo vermikulitu plus určité množství oxidu stříbrného Ag_2O) a nakonec 5 g tavidla s přesností na 0,0001 g. Jako tavidlo byl použit tetraboritan lithný $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Takto navážena směs byla ve speciálních platinových kelímcích umístěna do držáků v tavicím zařízení a tato směs byla pomocí předem nastaveného programu vytavena na plynové tavicí peci VULCAN 5MA. Z platinového kelímku byla tavenina automaticky překllopena a vyprázdněna do předem vyhřátého odlévacího Pt-Au talířku, kde byla tavenina postupně ochlazována proudem vzduchu. Výsledkem takového tavení byla boritanová perla o průměru 40 mm, která byla poté analyzována na rentgenovém fluorescenčním spektrometru SPECTRO XEPOS.

Kelímky vždy vyžadovaly po vytavení vyčištění (vyčistily se od zbytků taveniny) ve zředěné (asi 15 %) kyselině citrónové při teplotě 60 – 80 °C a v ultrazvukové lázni.

Tímto způsobem byly postupně připraveny perly montmorillonitu (MMT) i vermikulitu (VMT) s přibližným obsahem 0,2 %, 0,5 %, 1 %, 2 %, 5 % a 7 hm. % stříbra. Tabulky 5 a 6 ukazují navážky jednotlivých komponent potřebné k přípravě perly s příslušným množstvím oxidu stříbrného a vypočítané přesné koncentrace stříbra (podle vztahu 3) v uvedených minerálech.

Tab. 5: Výpočet koncentrace stříbra ve vzorku vermikulitu (VMT) – Ag_2O

	VMT +0,2% Ag	VMT +0,5% Ag	VMT +1% Ag	VMT +2% Ag	VMT +5% Ag	VMT +7% Ag
navážka vermikulitu [g]	0,9976	0,9950	0,9902	0,9809	0,9448	0,9249
navážka Ag_2O [g]	0,0022	0,0055	0,0117	0,0201	0,0545	0,0752
hmotnost směsi [g]	0,9998	1,0005	1,0019	1,0010	0,9993	1,0001
navážka $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [g]	8,0010	8,0020	8,0013	8,0030	8,0006	8,0008
koncentrace Ag [%]	0,2049	0,5118	1,0872	1,8695	5,0777	7,0007

Příklad výpočtu přesné koncentrace stříbra pro vermikulit s 0,2 % Ag:

$$c_{\text{VMT}+0,2\% \text{ Ag}} = \frac{m_{\text{Ag}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \cdot M_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}_2\text{O}}}}{m} \cdot 100 = \frac{0,0022 \cdot \frac{2 \cdot 108}{232}}{0,9998} \cdot 100 = 0,2049 \%$$

Tab. 6: Výpočet koncentrace stříbra ve vzorku montmorillonitu (MMT) – Ag₂O

	MMT +0,2% Ag	MMT +0,5% Ag	MMT +1% Ag	MMT +2% Ag	MMT +5% Ag	MMT +7% Ag
navážka montmorillonitu[g]	1,0021	0,9997	0,9890	0,9769	0,9450	0,9249
navážka Ag ₂ O [g]	0,0022	0,0054	0,0108	0,0223	0,0537	0,0752
hmotnost směsi [g]	1,0043	1,0051	0,9998	0,9992	0,9987	1,0001
navážka Li ₂ B ₄ O ₇ [g]	8,0019	8,0004	8,0006	0,9992	8,0015	8,0014
koncentrace Ag [%]	0,2040	0,5002	1,0057	2,0779	5,0062	7,0007

Příklad výpočtu přesné koncentrace stříbra pro montmorillonit s obsahem 0,2 % stříbra:

$$c_{MMT+0,2\% Ag} = \frac{m_{Ag_2O} \cdot \frac{2 \cdot M_{Ag}}{M_{Ag_2O}}}{m} \cdot 100 = \frac{0,0022 \cdot \frac{2 \cdot 108}{232}}{1,0043} \cdot 100 = 0,2040 \%$$

Perly s nízkými koncentracemi stříbra (0,2 %, 0,5 %, 1 % a 2 % Ag) byly průhledné (obr. 14) a tedy dobře protavené. U perel s vysokým obsahem stříbra (5 % a 7 % Ag) došlo k mléčnému zakalení (obr. 14) a to zřejmě v důsledku vyšších koncentrací stříbra ve vzorku. Ani následné prodloužení doby tavení nevedlo k odstranění mléčného zakalení u těchto perel. U vytavených perel s obsahem 1 % Ag a u zakalených perel s obsahem 7 % Ag vermikulitu i montmorillonitu byla posouzena homogenita (viz. kapitola 3.6. Posouzení homogenity referenčních materiálů). Všechny vytavené perly s výše uvedenými koncentracemi stříbra sloužily jako referenční materiály, které byly použity k sestavení kalibrační závislosti.



Obr. 14: Boritanové perly. Vlevo je znázorněna správně vytavená perla s 1 % Ag a vpravo je zakalená perla vermikulitu se 7 % Ag

3.4. Prvková analýza metodou XRFS

Všechny vzorky (certifikované referenční materiály jílu, práškové vzorky jílových minerálů) vermiculitu z lokality Ivančice (VMT 407/08) i montmorillonitu z Brazílie (MMT 3210/08) byly analyzovány na rentgenovém fluorescenčním přístroji firmy SPECTRO XEPOS. Na tomto přístroji je možné měřit vzorky ve formě lisovaných tablet (tzv. pelety), tavených perel nebo v kyvetách. Oba jílové minerály byly studovány v práškové podobě a byly z nich připraveny jak lisované pelety, tak tavené boritanové perly.

Pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie byly ve vzorcích vermiculitu a montmorillonitu zjištěny jednotlivé obsahy prvků, které se vyskytují v uvedených jílech. Analýzou prvkového složení bylo zjištěno, že tyto minerály obsahují: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe a Ag (všechny vyjmenované prvky byly označeny jako „sledované prvky“). Dále tyto jílové minerály obsahují i jiné prvky (např. V, Ga, Zn, Rb, Ba apod.), ale tyto prvky se v těchto jílových minerálech vyskytují jen ve velmi nízkých koncentracích. Vermiculit i montmorillonit obsahují vysoké koncentrace křemíku a velmi nízké koncentrace fosforu, síry a manganu. Stanovení síry a sodíku v taveninách je obtížné. Je-li ve vzorku obsažena sulfidická nebo elementární síra, může její oxidací docházet ke značným ztrátám síry. Srovnáním analýz prvkového složení bylo dále zjištěno, že pelety připravené lisováním obsahují navíc chlór, kdežto u tavených perel nebyl chlór detekován. Byly také stanoveny ztráty žíháním pro jednotlivé minerály (pro vermiculit je ztráta žíháním 12,98 % a pro montmorillonit je to 20,65 %).

3.5. Příprava referenčních materiálů a výpočet jejich koncentrací

Referenční materiály se využívají při ověřování správnosti analytických metod, kalibraci přístrojů a metod a v neposlední řadě i při vývoji nových postupů. Tyto materiály mají výrobcem garantované složení, které představuje určitou správnou hodnotu. Vyrábějí se jako jedno nebo víceprvkové. Některé představují pouze uměle připravenou směs, jiné napodobují složení analyzovaného vzorku (např. slitin kovů, popílku, různých typů vod a zemin apod.). Referenční materiály, jejichž složení je doloženo certifikátem, se nazývají certifikované referenční materiály (CRM). CRM jsou nejdůležitějšími nástroji realizace návaznosti a zajištění pravdivosti měření ve zkušební laboratoři [20].

Při výpočtech byly použity následující certifikované referenční materiály jílu:

- 5372-90 (red clay - deep water)
- GBW03101 (clay)
- GBW03102 (clay)
- GBW03103 (shale and clay)
- GBW0121 (kaolín)
- GBW0122 (kaolín)

Výše vyjmenované certifikované referenční materiály byly připraveny jednak ve formě boritanových perel tak ve formě vylisovaných pelet. Všechny vzorky certifikovaných referenčních materiálů byly proměřeny na rentgenovém fluorescenčním spektrometru SPECTRO XEPOS. Naměřené výsledky jednotlivých certifikovaných referenčních materiálů se porovnávají s certifikovanými hodnotami, které jsou uvedeny v tabulce 7.

Tab. 7: Referenční materiály (standards) jílu

Název	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
	hmot. %											
GBW03101	0,08	0,52	26,1	49,9	0,13	0,02	0,003	1,02	0,26	0,77	0,11	10,38
GBW03102	0,09	0,05	36,7	48,2	0,03	0,01	0,004	1,05	0,05	0,02	0,013	0,28
GBW03103	1,81	1,84	13,2	66,6	0,10	0,02	0,011	2,5	3,23	0,66	0,088	4,64
GBW03121	0,01	0,12	31,4	54,6	0,09	0,53	-	0,34	0,05	0,69	0,003	0,5
GBW03122	0,06	0,07	38,6	44,5	0,21	0,12	-	0,04	0,16	0,39	0,005	0,72
5372-90	3,5	3,17	15,9	48,8	0,72	-	-	2,79	3,03	0,98	1,77	9,23

Certifikované hodnoty šesti CRM uvedené v tabulce 7 byly použity k výpočtu korekčního koeficientu (podíl certifikované hodnoty ku aritmetickému průměru jednotlivých měření) a nejistot měření. Pomocí CRM byly korigovány naměřené koncentrace jednotlivých prvků pro vermikulit 408/07 (VMT) a montmorillonit 3210/08 (MMT). Vypočítané a zkorigované koncentrace pro perly vermikulitu i montmorillonitu jsou uvedeny v tabulce 8. V tabulce 9 jsou pak uvedeny vypočítané koncentrace sledovaných prvků v peletě vermikulitu a montmorillonitu.

Tab. 8: Vypočítané koncentrace sledovaných prvků u perly vermikulitu (VMT)
a montmorillonitu (MMT)

PERLY	Vermikulit (VMT)	Montmorillonit (MMT)
	c_x	c_x
Analyt	% hmot.	% hmot.
Na ₂ O	1,112	0,243
MgO	14,106	2,121
Al ₂ O ₃	11,689	13,10
SiO ₂	46,413	48,806
P ₂ O ₅	0,059	0,728
SO ₃	0,059	0,076
K ₂ O	2,126	0,956
CaO	2,745	4,538
TiO ₂	0,843	1,886
MnO	0,070	0,101
Fe ₂ O ₃	7,029	9,105
ZŽ ^a	12,98	20,65
Suma	99,23	102,29

ZŽ^a – ztráta žháním (1000°C)

Tab. 9: Vypočítané koncentrace sledovaných prvků u pelety vermikulitu (VMT)
a montmorillonitu (MMT)

PELETY	Vermikulit (VMT)	Montmorillonit (MMT)
	c_x	c_x
Analyt	% hmot.	% hmot.
Na ₂ O	0,941	0,195
MgO	14,977	1,567
Al ₂ O ₃	11,014	11,440
SiO ₂	46,130	48,663
P ₂ O ₅	0,035	0,397
SO ₃	0,006	0,007
Cl	0,044	0,017
K ₂ O	2,265	1,038
CaO	2,896	4,846
TiO ₂	0,855	2,100
MnO	0,085	0,112
Fe ₂ O ₃	7,212	9,350
ZŽ ^a	12,98	20,65
Suma	99,44	100,39

ZŽ^a – ztráta žháním (1000°C)

Z jemně namletého práškového vzorku vermikulitu, montmorillonitu a oxidu stříbrného Ag_2O p.a. byly připraveny směsi tak, aby přibližný obsah oxidu stříbrného byl 0,2; 0,5; 1; 2; 5 a 7 hm. %. Ze známých navážek obou výše zmíněných jílových minerálů a Ag_2O byly vypočítány přesné koncentrace sledovaných prvků (tabulky 10 a 11) v jednotlivých perlách. K výpočtu byly použity korigované hodnoty koncentrací (viz tabulky 8 a 9). Tyto vypočítané hodnoty koncentrací byly použity k vytvoření kalibračních modelů. Hodnoty vypočtených koncentrací sledovaných prvků uvedené v tabulkách 10 a 11 byly zadávány do nově vytvořeného kalibračního modelu a pomocí firemního software byly vypočteny kalibrační závislosti pro jednotlivé prvky.

Tab. 10: Vypočítané koncentrace sledovaných prvků obsažených ve vermikulitu (VMT)

	VMT +0,2% Ag	VMT +0,5% Ag	VMT +1% Ag	VMT +2% Ag	VMT + 5% Ag	VMT + 7% Ag
Analyt	c_x [%]	c_x [%]	c_x [%]	c_x [%]	c_x [%]	c_x [%]
Na_2O	1,109	1,106	1,099	1,089	1,051	1,028
MgO	14,075	14,029	13,941	13,823	13,337	13,046
Al_2O_3	11,664	11,626	11,553	11,455	11,052	10,811
SiO_2	46,311	46,158	45,872	45,482	43,882	42,924
P_2O_5	0,059	0,059	0,058	0,058	0,056	0,055
SO_3	0,059	0,059	0,058	0,058	0,056	0,055
K_2O	2,122	2,115	2,102	2,084	2,011	1,967
CaO	2,739	2,730	2,713	2,690	2,595	2,538
TiO_2	0,841	0,838	0,833	0,826	0,797	0,779
MnO	0,070	0,069	0,069	0,068	0,066	0,065
Fe_2O_3	7,014	6,991	6,947	6,888	6,646	6,501
Ag	0,205	0,512	1,087	1,869	5,078	7,000

Tab. 11: Vypočítané koncentrace sledovaných prvků obsažených v montmorillonitu (MMT)

	MMT +0,2% Ag	MMT +0,5% Ag	MMT +1% Ag	MMT +2% Ag	MMT + 5% Ag	MMT + 7% Ag
Analyt	c_x [%]	c_x [%]	c_x [%]	c_x [%]	c_x [%]	c_x [%]
Na ₂ O	0,242	0,242	0,240	0,238	0,230	0,225
MgO	2,116	2,109	2,098	2,073	2,007	1,961
Al ₂ O ₃	13,002	12,961	12,890	12,740	12,330	12,051
SiO ₂	48,739	48,584	48,319	47,756	46,220	45,173
P ₂ O ₅	0,726	0,724	0,720	0,711	0,688	0,673
SO ₃	0,076	0,076	0,075	0,074	0,072	0,070
K ₂ O	0,954	0,950	0,945	0,934	0,904	0,884
CaO	4,538	4,523	4,498	4,446	4,303	4,206
TiO ₂	1,881	1,875	1,865	1,843	1,784	1,744
MnO	0,101	0,100	0,100	0,099	0,095	0,093
Fe ₂ O ₃	9,085	9,056	9,007	8,902	8,616	8,420
Ag	0,204	0,500	1,055	2,078	5,006	7,001

3.6. Posouzení homogenity referenčních materiálů

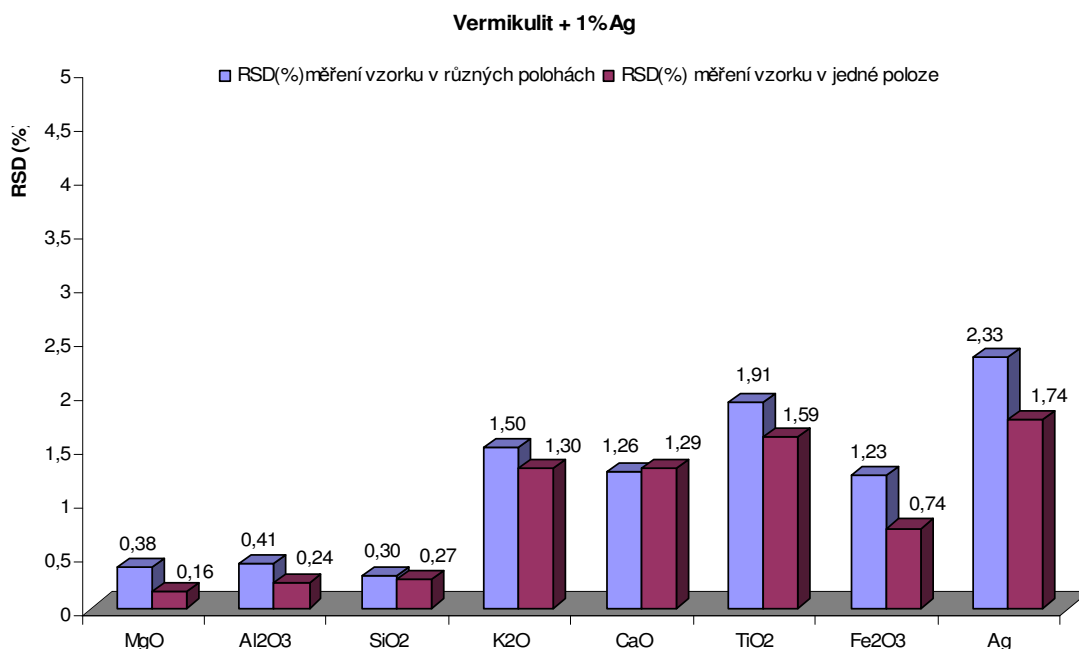
Důležitým parametrem při posuzování referenčních materiálů je jejich homogenita, neboli rovnoměrné rozložení jednotlivých prvků. Homogenita byla posuzována u dvou perel vermikulitu a montmorillonitu s obsahem 1 % a 7 % Ag a dále u jedné pelety obou minerálů s obsahem 1 % Ag. Obě perly i peleta byly pomocí rentgenového fluorescenčního spektrometru analyzovány v sedmi různých polohách. Takto získané výsledky byly porovnány s hodnotami získanými analýzou všech vzorků v jedné poloze (uprostřed) opět změřené sedmkrát.

3.6.1. Posouzení homogenity referenčních materiálů u perel vermikulitu

Z naměřených hodnot byly vypočítány aritmetické průměry, odhady směrodatných odchylek (SD) a relativní směrodatné odchylky (RSD) jednotlivých oxidů pro perly s obsahem 1 % a 7 % Ag. Všechny vypočítané hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 12 a 13. Grafické znázornění porovnání výsledků měření vzorků v jedné poloze a v různých polohách je na obrázku 15.

Tab. 12: Posouzení homogenity pro perlu s obsahem 1 % Ag změřené sedmkrát v různých polohách a sedmkrát v jedné poloze

Vermikulit + 1% Ag						
Oxidy	Měření vzorku v různých polohách			Měření vzorku v jedné poloze		
	průměr	SD	RSD (%)	průměr	SD	RSD (%)
MgO	16,17	0,0613	0,38	16,20	0,0258	0,16
Al ₂ O ₃	8,97	0,0367	0,41	8,99	0,0215	0,24
SiO ₂	31,90	0,0949	0,30	31,97	0,0855	0,27
K ₂ O	1,66	0,0249	1,50	1,67	0,0217	1,30
CaO	2,06	0,0260	1,26	2,08	0,0268	1,29
TiO ₂	0,62	0,0119	1,91	0,63	0,0099	1,59
Fe ₂ O ₃	5,81	0,0717	1,23	5,86	0,0435	0,74
Ag	2,08	0,0486	2,33	2,08	0,0363	1,74



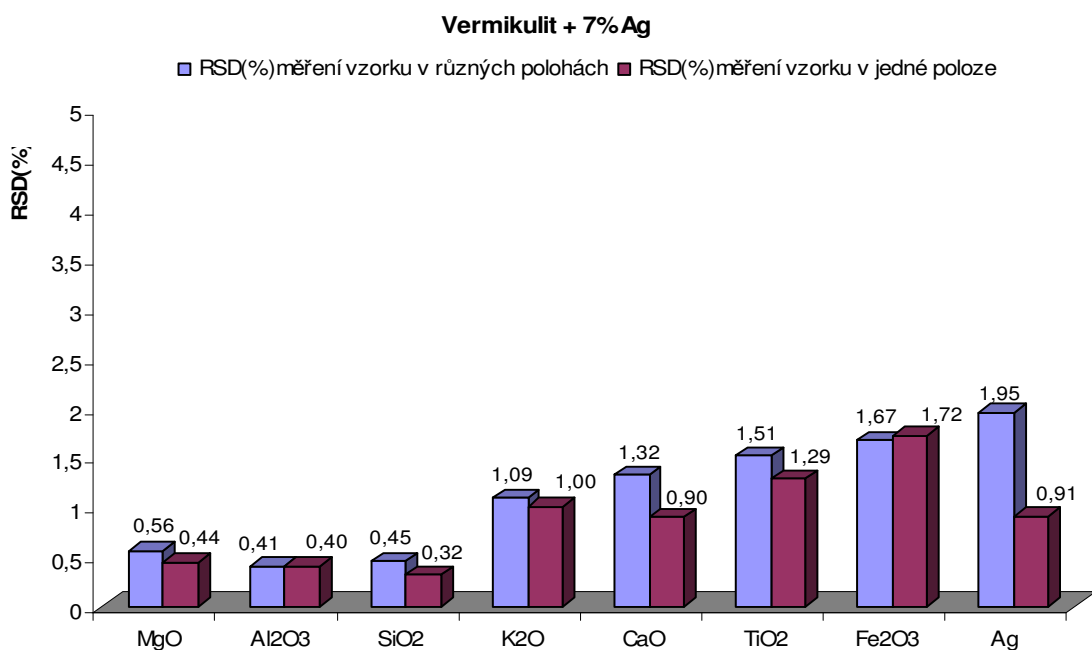
Obr. 15: Grafické srovnání RSD naměřených v různých polohách a v jedné poloze u perly vermikulitu s obsahem 1 % Ag

Relativní směrodatné odchylky naměřených hodnot u boritanové perly vermikulitu s obsahem 1 % Ag v sedmi různých polohách jsou pro všechny sledované prvky srovnatelné s relativními směrodatnými odchylkami hodnot naměřených v jedné poloze u stejné perly. Hodnoty relativních směrodatných odchylek jsou velmi nízké a pro většinu vzorků se pohybují okolo 2 % a níže. Jen u stanovení stříbra hodnota RSD přesáhla 2 %. RSD pro měření vzorku ve více polohách jsou u všech prvků mírně vyšší než RSD pro

měření vzorku v jedné poloze. Z těchto výsledků (tab. 12) lze tedy usoudit, že homogenita připravených perel je velmi dobrá a perla je dobře protavená.

Tab. 13: Posouzení homogenity pro perlu s obsahem 7 % Ag změřené sedmkrát v různých polohách a sedmkrát v jedné poloze

Vermikulit + 7 % Ag						
Oxidy	Měření vzorku v různých polohách			Měření vzorku v jedné poloze		
	průměr	SD	RSD (%)	průměr	SD	RSD (%)
MgO	16,80	0,0938	0,56	16,81	0,0745	0,44
Al ₂ O ₃	9,23	0,0375	0,41	9,22	0,0372	0,40
SiO ₂	33,08	0,1480	0,45	33,07	0,1045	0,32
K ₂ O	1,79	0,0195	1,09	1,79	0,0179	1,00
CaO	2,30	0,0304	1,32	2,29	0,0206	0,90
TiO ₂	0,68	0,0103	1,51	0,68	0,0087	1,29
Fe ₂ O ₃	6,44	0,1076	1,67	6,42	0,1104	1,72
Ag	11,35	0,2208	1,95	11,24	0,1019	0,91



Obr. 16: Grafické srovnání RSD naměřených v různých polohách a v jedné poloze u perly vermikulitu s obsahem 7 % Ag

Ze srovnání relativních směrodatných odchylek získaných naměřením hodnot u perly vermikulitu se 7 % Ag v sedmi různých polohách a RSD získaných naměřením hodnot u stejné perly vermikulitu v jedné poloze vyplývá, že hodnoty těchto odchylek jsou

srovnatelné (viz. tab. 13 a obr. 16). Hodnoty relativních směrodatných odchylek jsou velmi nízké a pro všechny vzorky se pohybují okolo 2 % a níže. Z tabulky 13 a rovněž z grafického porovnání (obr. 16) je patrné, že hodnoty RSD pro měření vzorku ve více polohách jsou téměř u všech prvků mírně vyšší než RSD pro měření vzorku v jedné poloze (výjimku tvoří Fe_2O_3). Z těchto výsledků lze tedy usoudit, že homogenita připravené perly, i když byla zakalená, je velmi dobrá.

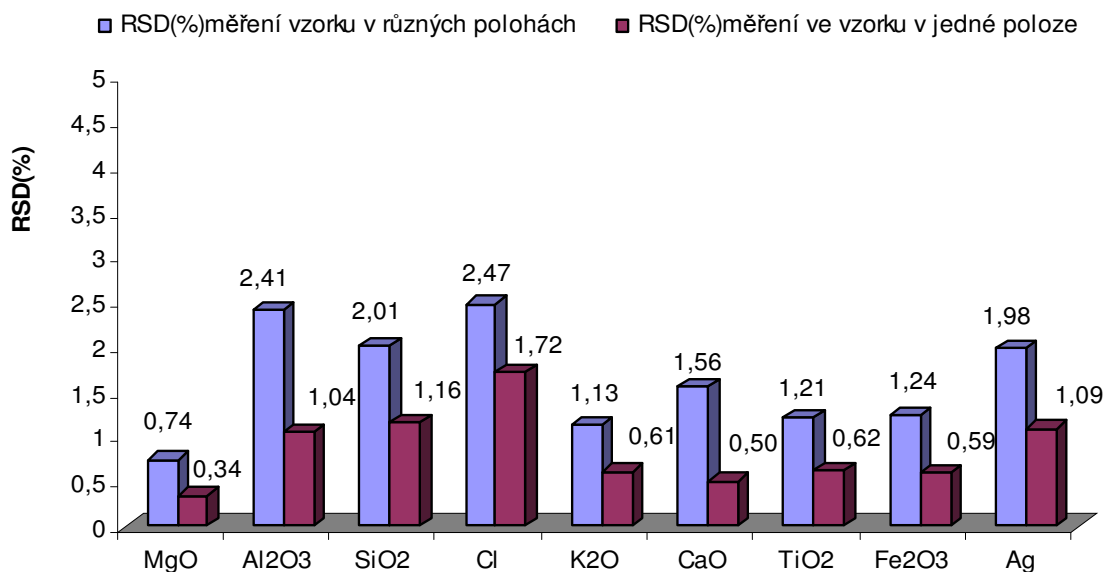
3.6.2. Posouzení homogenity referenčních materiálů u pelety vermikulitu

Stejným postupem jako v případě boritanových perel vermikulitu obsahujících 1 % a 7 % stříbra byla posuzována homogenita u vylisované pelety s obsahem 1 % stříbra. Hodnoty aritmetického průměru, odhadů směrodatných odchylek a RSD jsou uvedeny v tabulce 14. Na obrázku 17 je zobrazeno také grafické srovnání měření v různých polohách a v jedné poloze.

Tab. 14: Posouzení homogenity pro peletu s obsahem 1 % Ag změřené sedmkrát v různých polohách a sedmkrát v jedné poloze

Vermikulit + 1 % Ag						
Oxidy	Měření vzorku v různých polohách			Měření vzorku v jedné poloze		
	průměr	SD	RSD (%)	průměr	SD	RSD (%)
MgO	19,50	0,144	0,74	19,66	0,067	0,34
Al₂O₃	10,07	0,243	2,41	10,25	0,107	1,04
Cl	0,13	0,003	2,47	0,129	0,002	1,72
SiO₂	44,00	0,886	2,01	45,02	0,520	1,16
K₂O	2,05	0,023	1,13	2,07	0,013	0,61
CaO	1,76	0,027	1,56	1,76	0,009	0,50
TiO₂	0,85	0,010	1,21	0,85	0,005	0,62
Fe₂O₃	7,25	0,089	1,24	7,16	0,042	0,59
Ag	1,50	0,030	1,98	1,49	0,016	1,09

Vermikulit + 1 % Ag



Obr. 17: Grafické srovnání RSD naměřených v různých polohách a v jedné poloze u pelety vermikulitu s obsahem 1 % Ag

Relativní směrodatné odchylky naměřených hodnot u pelety s obsahem 1 % Ag v sedmi různých polohách jsou pro všechny sledované prvky vyšší ve srovnání s relativními směrodatnými odchylkami hodnot naměřených v jedné poloze u stejné pelety. Jejich hodnoty jsou však velmi nízké a pro většinu vzorků se pohybují okolo 2 % a níže. Ve srovnání s připravenými perlami ať už vermikulitu či montmorilonitu je homogenita u vytavených boritanových perel mnohem lepší.

U této pelety bylo ještě posuzováno, zda nedochází k nerovnoměrnému rozložení Ag₂O na její spodní a vrchní straně. Z toho důvodu byla peleta s obsahem 1 % stříbra proměřena na fluorescenčním spektrometru dvakrát ze svrchní strany. Byla vypočítána míra homogenity pro stříbro podle vztahu 4. Z výsledků vyplývá, že koncentrace stříbra na obou stranách pelety je srovnatelná.

Vztah pro výpočet míry homogenity stříbra:

$$H = \frac{c(Ag)_{HS} - c(Ag)_{SS}}{\bar{c}} \quad (4)$$

kde H je míra homogenity

$c(Ag)_{HS}$ - koncentrace stříbra na horní straně pelety

$c(Ag)_{SS}$ - koncentrace stříbra na spodní straně pelety

\bar{c} - celkový průměr

Výpočet míry homogenity stříbra ve vermikulitu:

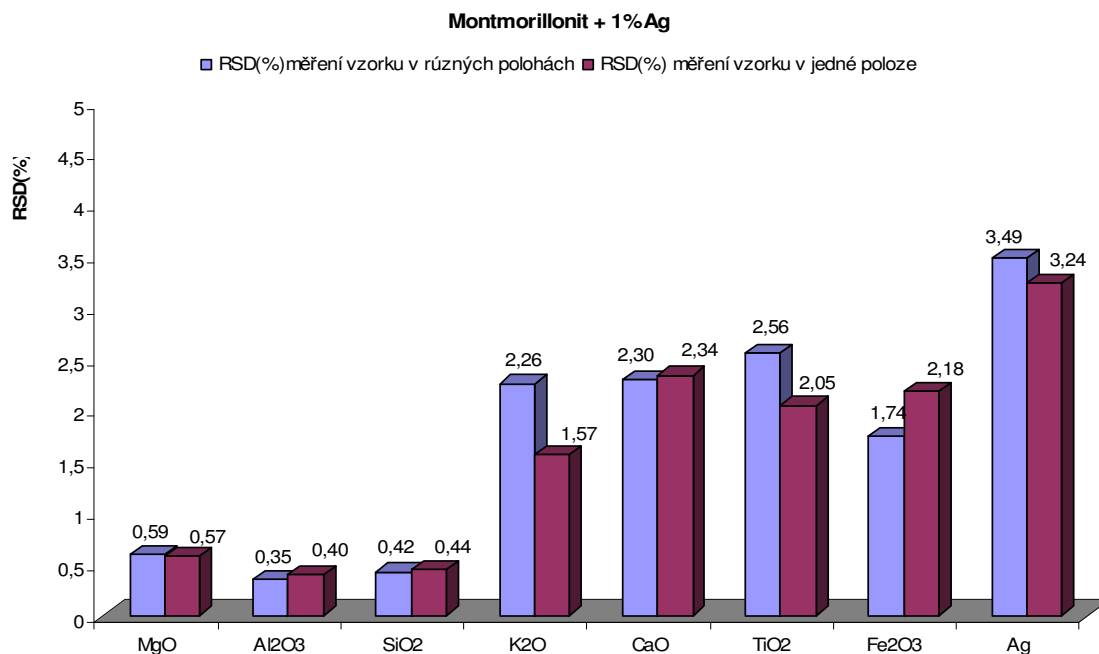
$$H = \frac{c(Ag)_{HS} - c(Ag)_{SS}}{\bar{c}} \cdot 100 = \frac{1,52 - 1,49}{1,505} \cdot 100 = 1,99 \%$$

3.6.3. Posouzení homogenity referenčních materiálů u perel montmorillonitu

Z naměřených hodnot byly vypočítány aritmetické průměry, odhady směrodatných odchylek (SD) a relativní směrodatné odchylky (RSD) jednotlivých oxidů pro perly s obsahem 1 % a 7 % Ag. Všechny tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 15 a 16. Výsledky grafického porovnání měření vzorků v jedné poloze a v různých polohách jsou zobrazeny na obrázcích 18 a 19.

Tab. 15: Posouzení homogenity pro perlu s obsahem 1 % Ag změřené sedmkrát v různých polohách a sedmkrát v jedné poloze

Montmorillonit + 1% Ag						
Oxidy	Měření vzorku v různých polohách			Měření vzorku v jedné poloze		
	průměr	SD	RSD (%)	průměr	SD	RSD (%)
MgO	3,00	0,0176	0,59	2,98	0,0170	0,57
Al ₂ O ₃	12,25	0,0427	0,35	12,28	0,0489	0,40
SiO ₂	41,99	0,1772	0,42	42,06	0,1856	0,44
K ₂ O	0,71	0,0161	2,26	0,72	0,0112	1,57
CaO	3,44	0,0790	2,30	3,45	0,0807	2,34
TiO ₂	1,29	0,0332	2,56	1,30	0,0265	2,05
Fe ₂ O ₃	7,25	0,1264	1,74	7,26	0,1585	2,18
Ag	0,91	0,0318	3,49	0,94	0,0304	3,24

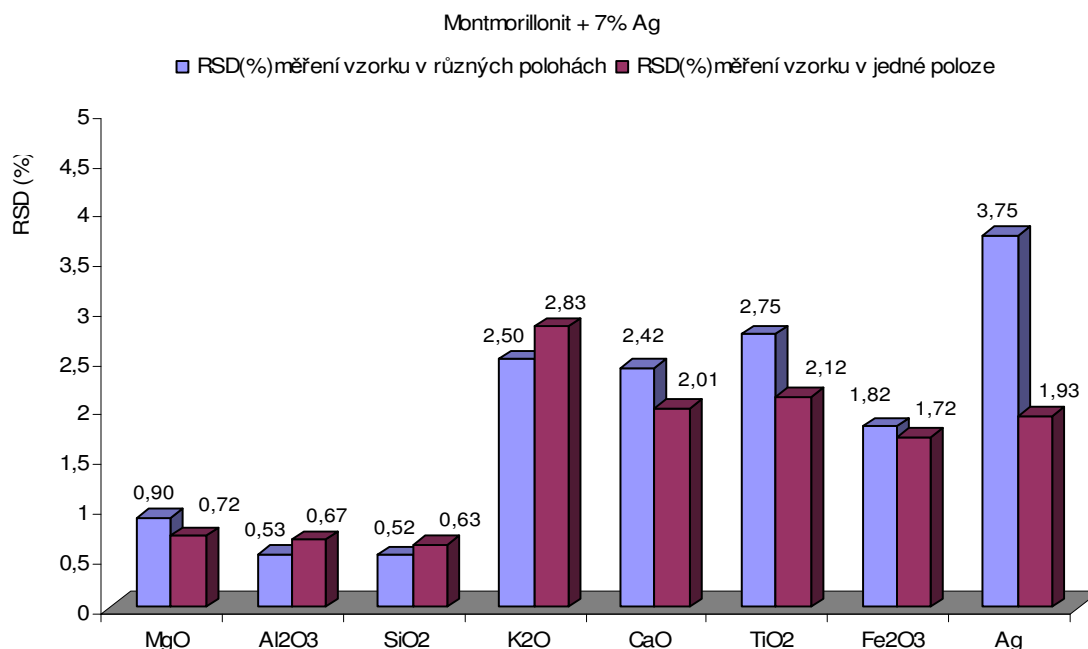


Obr. 18: Grafické srovnání RSD naměřených v různých polohách a v jedné poloze u perly montmorillonitu s obsahem 1 % Ag

Porovnáním relativních směrodatných odchylek naměřených hodnot u vytavené perly montmorillonitu obsahující 1 % Ag v sedmi různých polohách a relativních směrodatných odchylek hodnot naměřených v jedné poloze u perly se stejným obsahem stříbra bylo zjištěno, že hodnoty RSD jsou pro všechny prvky srovnatelné. Hodnoty relativních směrodatných odchylek jsou nízké a pro většinu vzorků se pohybují okolo 3 % a níže. Jen u stanovení stříbra hodnota RSD přesáhla 3 %. Z tabulky 15 a z grafického srovnání (obr. 18) je patrné, že rozdíly RSD jsou u jednotlivých prvků malé (např. pro MgO: RSD pro různé polohy = 0,59 % a RSD pro jednu polohu = 0,57 %) a lze tedy usoudit, že homogenita připravené perly je velmi dobrá a perla je dobře protavená.

Tab. 16: Posouzení homogenity pro perlu s obsahem 7 % Ag změřené sedmkrát v různých polohách a sedmkrát v jedné poloze

Montmorillonit + 7 % Ag						
Oxidy	Měření vzorku v různých polohách			Měření vzorku v jedné poloze		
	průměr	SD	RSD (%)	průměr	SD	RSD (%)
MgO	2,78	0,0250	0,90	2,78	0,0199	0,72
Al ₂ O ₃	11,56	0,0616	0,53	11,58	0,0778	0,67
SiO ₂	39,27	0,2050	0,52	39,24	0,2483	0,63
K ₂ O	0,74	0,0185	2,50	0,75	0,0213	2,83
CaO	3,12	0,0753	2,42	3,14	0,0629	2,01
TiO ₂	1,20	0,0329	2,75	1,20	0,0255	2,12
Fe ₂ O ₃	6,81	0,1237	1,82	6,42	0,1104	1,72
Ag	5,78	0,2172	3,75	5,86	0,1128	1,93



Obr. 19: Grafické srovnání RSD naměřených v různých polohách a v jedné poloze u perly montmorillonitu s obsahem 7 % stříbra

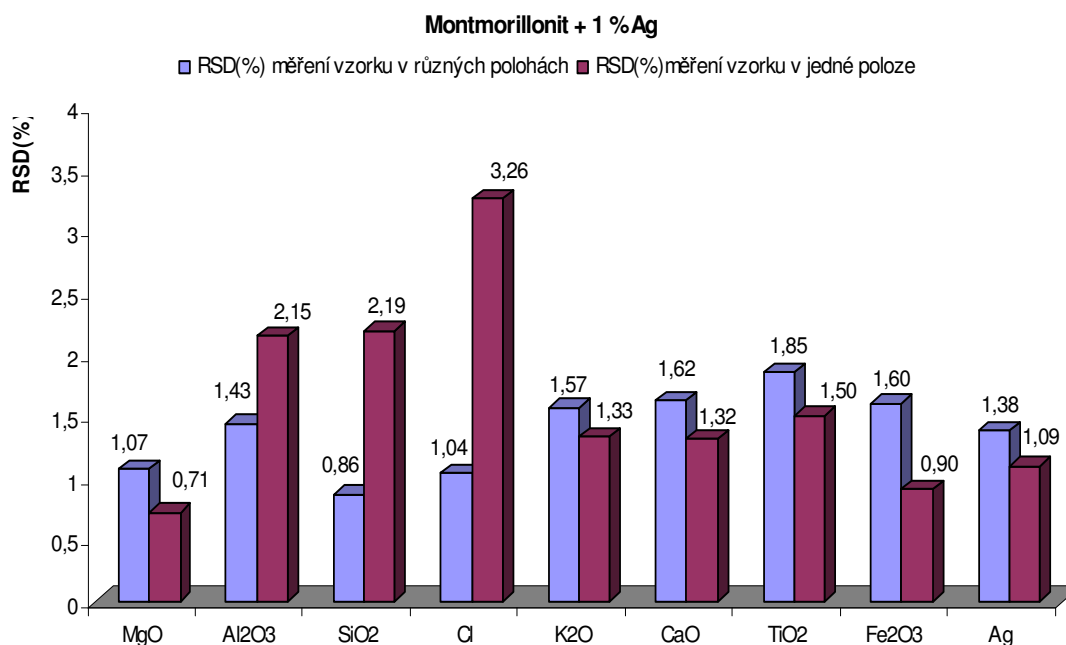
Relativní směrodatné odchylky naměřených hodnot u perly s obsahem 7 % Ag v sedmi různých polohách jsou pro všechny sledované prvky srovnatelné s relativními směrodatnými odchylkami hodnot naměřených v jedné poloze u stejné perly. Hodnoty relativních směrodatných odchylek jsou nízké a pro většinu prvků se pohybují okolo 3 % a níže. Jen u stanovení stříbra hodnota RSD přesáhla 3 % ($RSD_{Ag} = 3,75 \%$). Z těchto výsledků (tab. 16) lze tedy usoudit, že homogenita takto zakalené perly je dobrá.

3.6.4. Posouzení homogenity referenčních materiálů u pelety montmorillonitu

Z práškového vzorku montmorillonitu a oxidu stříbrného byla vylisována peleta s obsahem 1 % stříbra (viz. Kapitola 3.3.1. Příprava pelet). Posouzení homogenity pro tuto peletu bylo provedeno opět naměřením hodnot v sedmi různých polohách a sedmkrát v jedné poloze. Všechny vypočítané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 17 a na obrázku 20 je zobrazeno grafické porovnání relativních směrodatných odchylek pro jednotlivá měření.

Tab. 17: Posouzení homogenity pro peletu s obsahem 1 % Ag změřené sedmkrát v různých polohách a sedmkrát v jedné poloze

Montmorillonit + 1 % Ag						
Oxidy	Měření vzorku v různých polohách			Měření vzorku v jedné poloze		
	průměr	SD	RSD (%)	průměr	SD	RSD (%)
MgO	4,80	0,0513	1,07	4,75	0,0339	0,71
Al ₂ O ₃	14,59	0,2091	1,43	15,18	0,3256	2,15
SiO ₂	62,46	0,5402	0,86	60,75	1,3300	2,19
Cl	1,14	0,0119	1,04	1,07	0,0349	3,26
K ₂ O	1,00	0,0158	1,57	1,02	0,0136	1,33
CaO	5,35	0,0867	1,62	5,40	0,0711	1,32
TiO ₂	2,11	0,0390	1,85	2,14	0,0322	1,50
Fe ₂ O ₃	10,35	0,1656	1,60	10,41	0,0941	0,90
Ag	1,70	0,0234	1,38	1,49	0,0163	1,09



Obr. 20: Grafické srovnání RSD naměřených v různých polohách a v jedné poloze u pelety montmorillonitu s obsahem 1 % Ag

Relativní směrodatné odchylky naměřených hodnot u pelety s obsahem 1 % Ag v sedmi různých polohách jsou pro většinu sledovaných prvků srovnatelné s relativními směrodatnými odchylkami hodnot naměřených v jedné poloze u stejné perly. Výjimku tvoří matriční prvky (Al, Si) a chlór, kde hodnoty RSD pro měření v sedmi různých polohách jsou nižší než pro měření v jedné poloze. Přesto lze považovat homogenitu připravených perel, vzhledem k nízkým hodnotám RSD, za vyhovující. Ve srovnání s připravenými perlami ať už vermikulitu či montmorillonitu je homogenita u vytavených boritanových perel mnohem lepší.

U této pelety byla rovněž posouzena míra homogenity ze svrchní strany. Cílem bylo zjistit, zda rozvrstvení stříbra je dobré na obou stranách pelety. Z toho důvodu byla peleta montmorillonitu s obsahem 1 % stříbra proměřena ze svrchní strany a byla vypočítána míra homogenity stříbra podle vztahu 4. Z výsledku je zřejmé, že koncentrace stříbra je na obou stranách srovnatelná.

Vztah pro výpočet míry homogenity stříbra v montmorillonitu:

$$H = \frac{c(\text{Ag})_{HS} - c(\text{Ag})_{SS}}{\bar{c}} \cdot 100 = \frac{1,70 - 1,69}{1,695} \cdot 100 = 0,59 \%$$

3.7. Posouzení opakovatelnosti přípravy vzorku

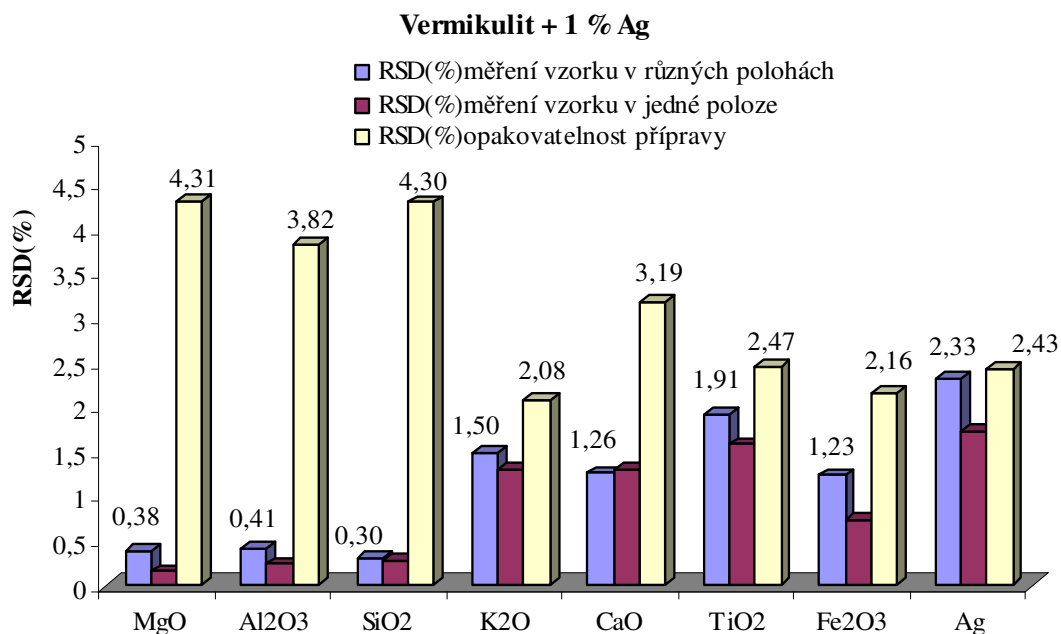
Pro posouzení opakovatelnosti přípravy vzorku bylo připraveno sedm shodných boritanových perel vermikulitu a montmorillonitu s přibližným obsahem 1 % stříbra. Perly byly připraveny vždy stejným postupem (viz. Kapitola 3.3.2. Příprava perly) a s přesnými navážkami. Získané perly měly průměr 40 mm a byly připraveny tavením s tetraboritanem lithným na plynové tavící peci VULCAN 5MA po dobu 50 minut. V tabulce 18 jsou uvedeny jednotlivé naměřené koncentrace pro sledované prvky u sedmi perel vermikulitu, dále aritmetické průměry, odhady směrodatných odchylek, relativní směrodatné odchylky stanovení a medián [21]. Tabulka 19 zobrazuje opakovatelnost přípravy dosaženou u sedmi vzorků montmorillonitu ve formě perel.

Tab. 18: Opakovatelnost přípravy vzorku u sedmi perel vermikulitu, naměřené koncentrace jsou uvedeny v hmotnostních %

VERMIKULIT + 1 % Ag										
Analyt:	Na₂O	MgO	Al₂O₃	SiO₂	K₂O	CaO	TiO₂	MnO	Fe₂O₃	Ag
1.měření	1,47	16,24	9,04	32,07	1,28	1,57	0,4669	0,0411	4,56	1,635
2.měření	1,39	16,13	8,91	31,74	1,26	1,58	0,4653	0,0408	4,51	1,636
3.měření	1,52	17,76	9,67	34,90	1,32	1,69	0,4924	0,0431	4,73	1,606
4.měření	1,48	17,79	9,70	35,21	1,32	1,71	0,4918	0,0436	4,75	1,627
5.měření	1,51	17,69	9,75	34,79	1,32	1,65	0,4918	0,0428	4,76	1,564
6.měření	1,51	17,71	9,75	34,81	1,31	1,65	0,4887	0,0433	4,74	1,619
7.měření	1,54	17,55	9,70	34,70	1,33	1,63	0,4851	0,0434	4,71	1,535
průměr	1,49	17,27	9,50	34,03	1,31	1,64	0,483	0,043	4,68	1,60
SD ^a	0,049	0,744	0,363	1,465	0,027	0,052	0,012	0,001	0,101	0,039
RSD % ^b	3,33	4,31	3,82	4,30	2,08	3,19	2,47	2,72	2,16	2,43
medián	1,51	17,69	9,70	34,79	1,32	1,65	0,49	0,043	4,73	1,62
max	1,54	17,79	9,75	35,21	1,33	1,71	0,49	0,044	4,76	1,84
min	1,39	16,13	8,91	31,74	1,26	1,57	0,47	0,041	4,51	1,54
rozpětí	0,15	1,66	0,84	3,47	0,07	0,14	0,03	0,003	0,248	0,30

^a SD – směrodatná odchylka, ^b RSD – relativní směrodatná odchylka

Relativní směrodatné odchylky výsledků stanovení sledovaných prvků (tabulka 18) nepřesáhly 5 %, pro většinu prvků se pohybují okolo 3%. Hodnoty aritmetických průměrů a mediánů jsou srovnatelné a z toho lze soudit, že se jedná o rovnoměrné rozdělení. Podle RSD lze tedy konstatovat, že opakovatelnost přípravy tavených boritanových perel vermikulitu uvedeným postupem je velmi dobrá. Na obrázku 21 je zaznamenáno grafické srovnání relativních směrodatných odchylek pro měření vzorku v různých polohách, v jedné poloze a hodnoty RSD získané při posouzení opakovatelnosti přípravy perly vermikulitu s 1 % Ag. Poměrně velké rozdíly mezi hodnotami RSD pro matriční prvky (Mg, Al, Si) získaných při posouzení homogenity a opakovatelnosti přípravy vzorku jsou způsobeny pravděpodobně tím, že vzorek vermikulitu není dokonale homogenní.



Obr. 21: Porovnání RSD perly vermikulitu s 1 % Ag pro měření v různých polohách, v jedné poloze a RSD pro opakovatelnost přípravy

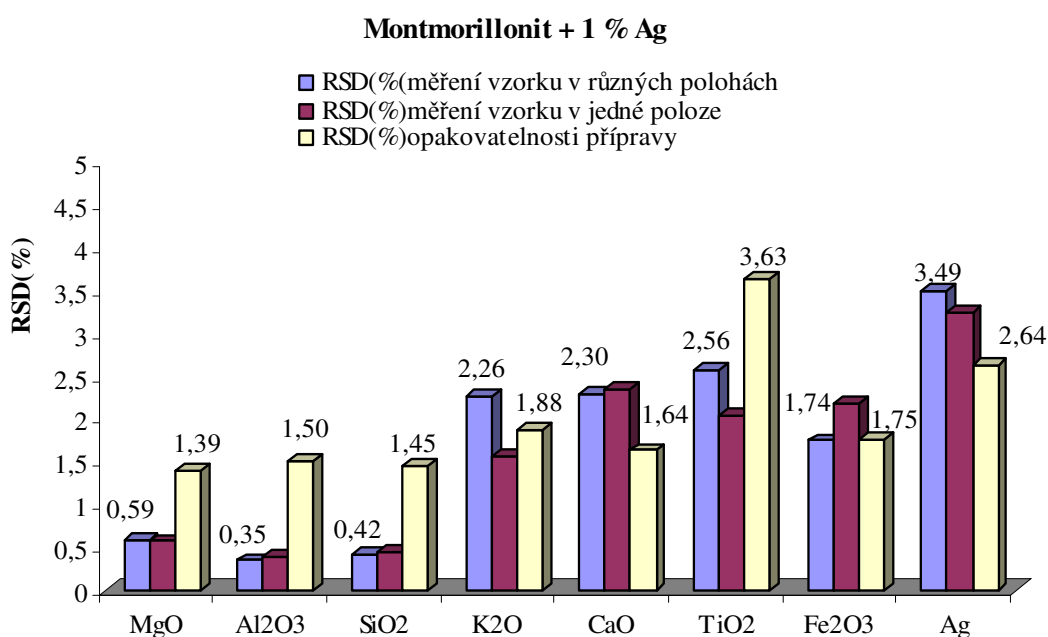
Tab. 19: Opakovatelnost přípravy vzorku u sedmi perel montmorillonitu, naměřené koncentrace jsou uvedeny v hmotnostních %

MONTMORILLONIT + 1 % Ag										
Analyt	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Ag
1.měření	0,31	2,92	11,92	40,78	0,70	3,44	1,31	0,075	7,22	1,04
2.měření	0,41	2,99	12,17	41,66	0,73	3,48	1,33	0,076	7,34	0,97
3.měření	0,39	2,95	12,13	41,36	0,72	3,44	1,34	0,074	7,27	0,96
4.měření	0,31	2,98	12,32	42,23	0,70	3,37	1,26	0,072	7,11	1,00
5.měření	0,36	3,02	12,41	42,23	0,73	3,53	1,40	0,077	7,42	0,98
6.měření	0,37	3,05	12,41	42,43	0,71	3,43	1,30	0,074	7,49	0,99
7.měření	0,31	2,98	12,08	41,32	0,70	3,38	1,27	0,074	7,33	1,02
Průměr	0,35	2,98	12,21	41,72	0,71	3,44	1,31	0,07	7,31	0,99
SD ^a	0,043	0,041	0,183	0,606	0,013	0,056	0,048	0,002	0,128	0,026
RSD % ^b	12,24	1,39	1,50	1,45	1,88	1,64	3,63	2,16	1,75	2,64
medián	0,36	2,98	12,17	41,66	0,71	3,44	1,31	0,07	7,33	0,99
max	0,41	3,05	12,41	42,43	0,73	3,53	1,40	0,08	7,49	1,04
min	0,31	2,92	11,92	40,78	0,70	3,37	1,26	0,07	7,11	0,96
Rozpětí	0,11	0,12	0,49	1,65	0,03	0,16	0,14	0,00	0,38	0,08

^a SD – směrodatná odchylka, ^b RSD – relativní směrodatná odchylka

Relativní směrodatné odchylky uvedené v tabulce 19 se pohybují kolem 2 % a níže, poněkud vyšší jsou u stanovení titanu (RSD = 3,63 %) a stříbra (RSD = 2,64 %). Výjimkou

je stanovení sodíku ($RSD = 12,24 \%$), jehož koncentrace je zde ovšem nízká a pohybuje se v blízkosti meze stanovitelnosti danou metodou. Lze tedy konstatovat, že opakovatelnost přípravy tavených vzorků montmorillonitu uvedeným postupem je velmi dobrá. Hodnoty aritmetických průměrů a mediánů jsou srovnatelné a lze tedy říci, že se jedná o rovnoměrné rozdělení. Na obrázku 22 je znázorněno grafické srovnání vypočítaných hodnot RSD měření vzorku v různých polohách, v jedné poloze a RSD pro posouzení opakovatelnosti přípravy vzorku montmorillonitu s 1 % Ag.



Obr. 22: Porovnání RSD měření vzorku v různých polohách, v jedné poloze a pro opakovatelnost přípravy vzorku montmorillonitu s 1 % Ag

3.8. Vývoj metody

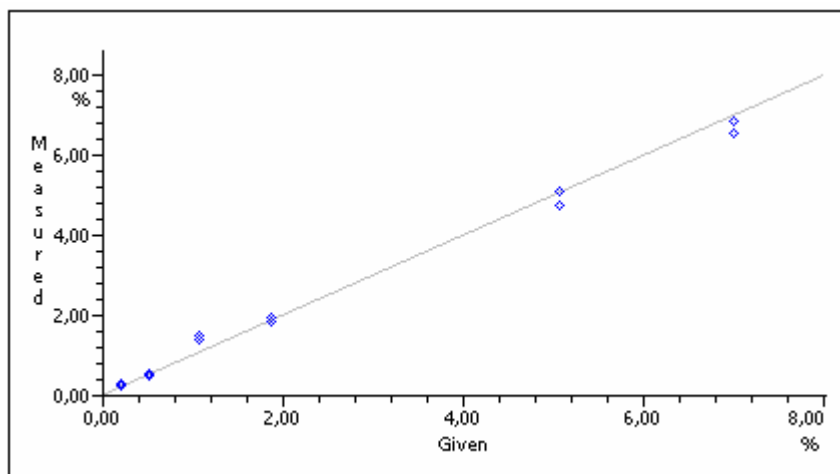
Pomocí připravených referenčních materiálů montmorillonitu a vermikulitu s obsahem 0,2; 0,5; 1; 2; 5; a 7 hm % stříbra byly vytvořeny dva kalibrační modely pro přesné stanovení stříbra v jílových minerálech. Kalibrační křivka pro stanovení stříbra ve vermikulitu je zobrazena na obr. 23 a pro stanovení stříbra v montmorillonitu na obr. 26. Z těchto obrázků je patrné, že závislosti jsou přímkové. Pomocí firemního software byly vypočítány kalibrační závislosti pro jednotlivé prvky. Pomocí rentgenového fluorescenčního spektrometru firmy SPECTRO XEPOS byla z původní metody s názvem „Jíly_Ag“ vytvořena nová metoda označená pro vermikulit jako Jíly_Ag_V_1 a pro montmorillonit označená jako Jíly_Ag_M. Pro kontrolu správnosti nových kalibračních

modelů byly změřeny připravené referenční materiály novými metodami. V tabulce 20 jsou zaznamenány vypočítané hodnoty koncentrací stříbra ve vermikulitu a naměřené hodnoty pomocí nově vytvořené metody Jíly_Ag_V_1. Na obrázku 24 je ukázáno grafické srovnání vypočítaných a naměřených koncentrací stříbra u vzorku vermikulitu. V tabulce 21 jsou uvedeny vypočítané hodnoty různých koncentrací stříbra v montmorillonitu a naměřené hodnoty koncentrací pomocí nově vytvořené metody Jíly_Ag_M. Grafické srovnání vypočítaných a naměřených hodnot koncentrací stříbra u vzorku montmorillonitu je zobrazeno na obr. 25.

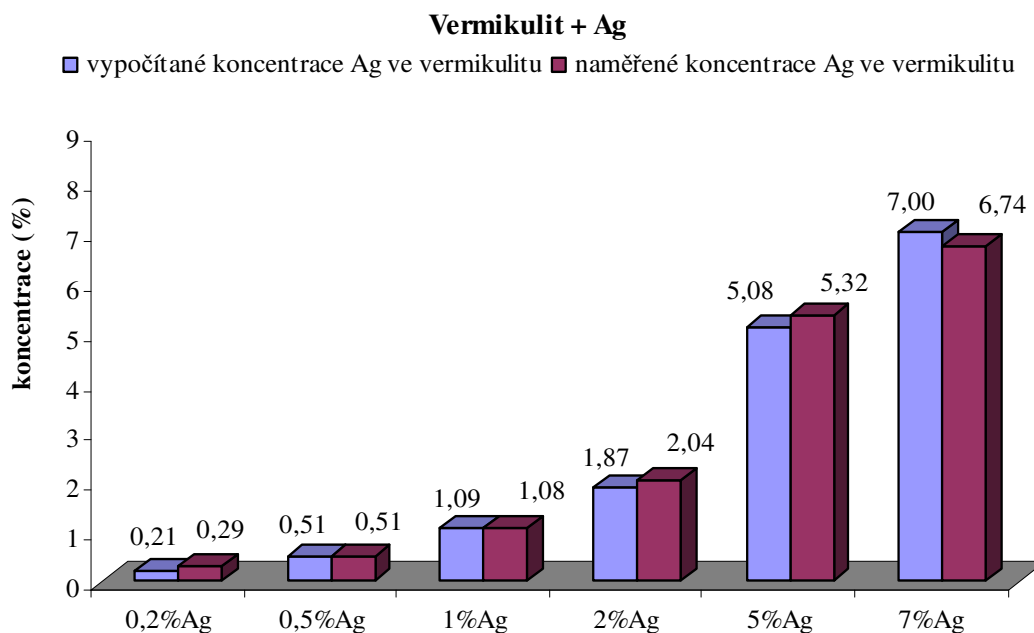
Tab. 20: Koncentrace stříbra ve vermikulitu (VMT)

PERLA	vypočítané hodnoty	metoda Jíly_Ag_V_1	Rozdíl
	c_x [hmot. %]	c_x [hmot. %]	[%]
VMT+0,2% Ag	0,205	0,287	40,0
VMT+0,5% Ag	0,512	0,510	0,39
VMT+1% Ag	1,087	1,078	0,83
VMT+2% Ag	1,869	2,044	9,36
VMT+5% Ag	5,078	5,321	4,79
VMT+7% Ag	7,000	6,744	3,66

Vypočítané koncentrace stříbra, které jsou uvedeny v tabulce 20, jsou srovnatelné s naměřenými hodnotami koncentrací stříbra podle nově vytvořené metody Jíly_Ag_V_1. Jen u velmi nízké koncentrace (0,2 % Ag) je rozdíl mezi naměřenou a vypočítanou hodnotou značný. Sklon kalibrační křivky (obr. 23) ovlivňuje perla s vyšším obsahem stříbra (VMT + 7 % Ag). Nejvíce se vyskytují vzorky, které obsahují 0,5 %, 1 % a 2% Ag a pro ty jsou výsledky uspokojivé.



Obr. 23: Kalibrační křivka pro stanovení stříbra ve vermikulitu



Obr. 24: Grafické srovnání vypočítané a naměřené koncentrace u vzorku vermikulitu

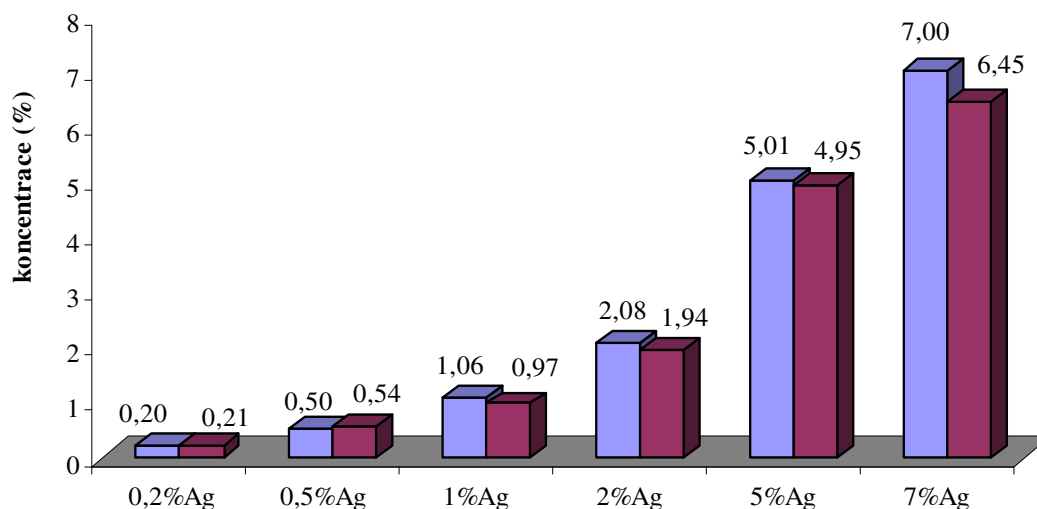
Tab. 21: Koncentrace stříbra v montmorillonitu (MMT)

PERLA	Vypočítané hodnoty	Metoda Jíly_Ag_M	Rozdíl
	c_x [hmot. %]	c_x [hmot. %]	[%]
MMT+0,2 % Ag	0,204	0,2104	3,14
MMT+0,5 % Ag	0,500	0,5385	7,7
MMT+1 % Ag	1,055	0,9662	8,42
MMT+2 % Ag	2,078	1,937	6,79
MMT+5 % Ag	5,006	4,945	1,22
MMT+7 % Ag	7,001	6,445	7,94

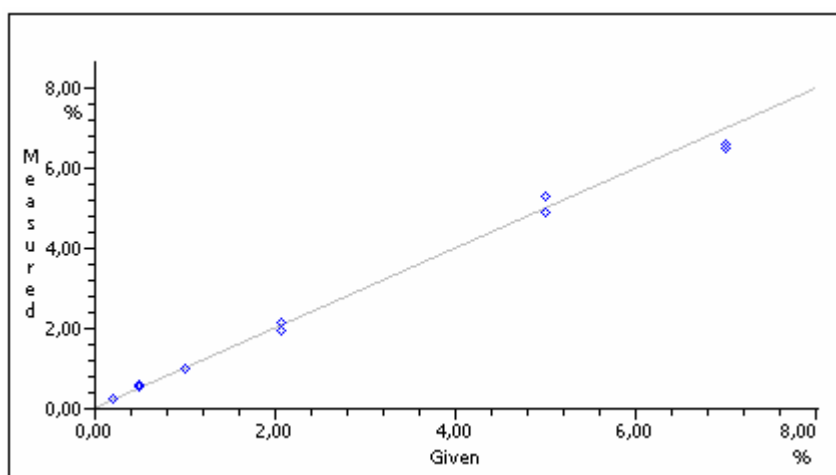
Vypočítané koncentrace stříbra, které jsou uvedeny v tabulce 21, jsou ve velmi dobré shodě s naměřenými hodnotami koncentrací stříbra podle nově vytvořené metody Jíly_Ag_M..

Montmorillonit + Ag

■ vypočítané koncentrace Ag v montmorillonitu ■ naměřené koncentrace Ag v montmorillonitu



Obr. 25: Grafické srovnání vypočítané a naměřené koncentrace u vzorku montmorillonitu



Obr. 26: Kalibrační křivka pro stanovení stříbra v montmorillonitu

3.9. Analýza reálných vzorků jílových minerálů

Vzorek práškového vermikulitu interkalovaného stříbrem s neznámým množstvím stříbra (označení vzorku: NH04) byl vytaven s tetraboritanem lithným. Výsledkem byla zakalená perla (což svědčilo o vysoké koncentraci stříbra ve vzorku), kterou nebylo možné odloupnout z odlévacího talířku. Abychom zjistili obsah stříbra ve vytavené perle, byla tato perla i s odlévacím talířkem změřena na rentgenovém fluorescenčním spektrometru pomocí nově vytvořené metody s názvem Jíly_Ag_V_1. Ze stejného vzorku byla

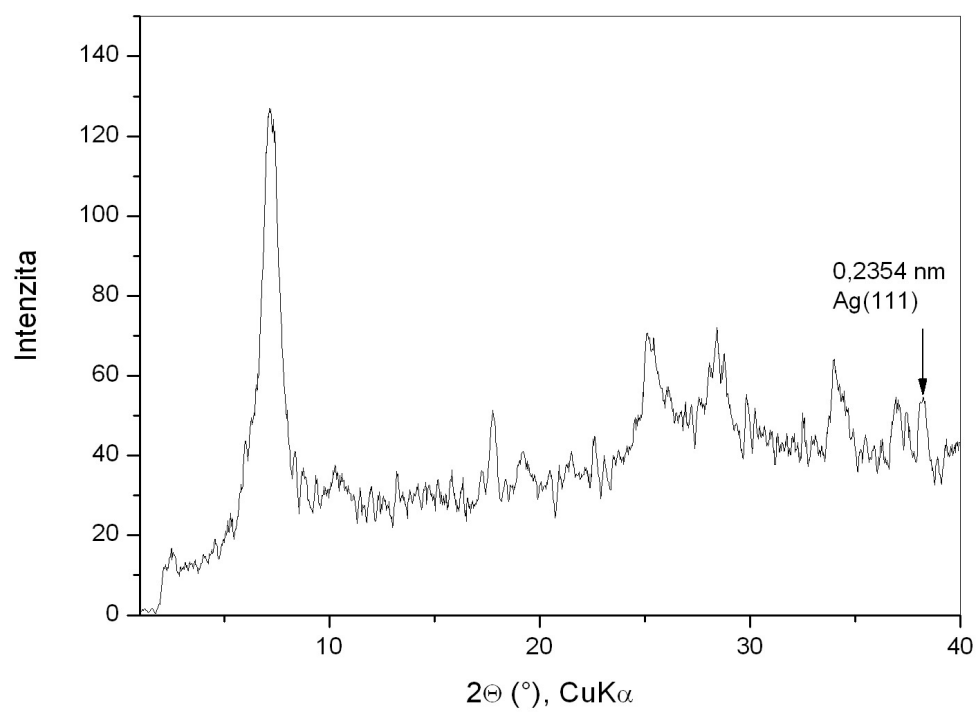
vylišována peleta, která byla také změřena. Výsledky obou měření byly mezi sebou porovnány a jsou zaznamenány v tabulce 22. Z důvodu opakování stejného problému při odlupování perly z odlévacích talířků u dalších vzorků jílových minerálů interkalovaných stříbrem, byla proměřena jen tato jedna perla.

Tab. 22: Naměřené koncentrace sledovaných prvků v perle a peletě u reálného vzorku vermikulitu

Vzorek vermikulitu (označení: NH04)		
	perla	peleta
Analyt	c_x [hmot. %]	c_x [hmot. %]
Na₂O	1,02	<0,67
MgO	15,92	23,32
Al₂O₃	12,13	9,31
SiO₂	38,31	39,18
P₂O₅	0,034	0,031
SO₃	0,043	0,078
K₂O	1,69	2,67
CaO	0,92	1,66
TiO₂	0,54	0,87
MnO	0,045	0,069
Fe₂O₃	5,25	8,21
Ag	5,36	5,46

Z tabulky 21 vyplývá závěr, že po vytvoření kalibrace jsme schopni správně stanovit obsah stříbra v kompozitních materiálech. Metody s názvem Jíly_Ag_V_1 a Jíly_Ag_M jsou tedy vhodné pro stanovení koncentrace stříbra ve vzorcích jílových minerálů. Pro ostatní prvky je však ještě nutné kalibrační modely upravit.

Z původního reálného vzorku kompozitního materiálu (vermikulit interkalovaný stříbrem z dusičnanu stříbrného) byl pořízen rentgenový difrakční záznam, který je zobrazen na obrázku 27. Krystalochemický vzorec tohoto vzorku je: $(\text{Si}_{2.96}\text{Al}_{0.83}\text{Fe}_{0.21}^{3+})^{\text{IV}}(\text{Mg}_{2.65}\text{Fe}_{0.28}^{3+}\text{Ti}_{0.07})^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Ca}_{0.16}\text{Na}_{0.12}\text{K}_{0.40}$. Výsledky XRF ukázaly, že obsah Ag ve vermikulitu byl 1,4 % hm. Pomocí této zkoušky byla prokázána přítomnost kovového stříbra ve vzorku, které bylo příčinou toho, že vytavené perly nešly z odlévacího talířku odloupnout. Kovové stříbro by při tavení mohlo snadno narušit Pt/Au tavící kelímek i odlévací talířek.. Z tohoto důvodu je nutné upravit způsob tavení, aby se kovové stříbro převedlo do formy oxidů..



Obr. 27: Rentgenový difrakční záznam vermikulitu se stříbrem

4. DISKUZE

Tato diplomová práce se zabývá vývojem metodiky pro přesné stanovení obsahu stříbra v jílových minerálech interkalovaných stříbrem metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie. Byly vybrány dva jílové minerály – vermikulit pocházející z lokality Ivančice a montmorillonit z Brazílie.

K analýze jílových minerálů byl použit energodisperzní, multielementární rentgenový fluorescenční spektrometr SPECTRO XEPOS, jehož popis a funkce jsou uvedeny v experimentální části – kapitola 3.2.1. Rentgenový spektrometr SPECTRO XEPOS. Tuto metodu je možné použít pro analýzu téměř všech prvků (kromě několika nejllehčích) v kapalných i pevných (kompaktní, práškové, lisované nebo v tenkých vrstvách) vzorcích.

Oba jílové minerály byly studovány v práškové podobě a byly z nich připraveny lisované tablety (tzv. pelety) a tavené boritanové perly. Pelety byly připraveny vylišováním podle postupu, který je uveden v kapitole 3.3.1. Příprava pelety. Perly byly připraveny tavením s tetraboritanem lithným (viz. Kapitola 3.3.2. Příprava perly) na plynové tavíci peci VULCAN 5MA. K oběma výše zmíněným jílovým minerálům bylo přimícháváno stříbro ve formě oxidu stříbrného.

Hlavním problémem u měření XRFS byla nedostupnost referenčních materiálů jílových minerálů s obsahem stříbra. Z tohoto problému vyplynula nutnost přípravy vlastních referenčních materiálů vhodných pro kalibraci rentgenového fluorescenčního spektrometru. Proto byly připraveny vlastní referenční materiály vermikulitu a montmorillonitu obsahující 0,2; 0,5; 1; 2; 5; a 7; hmot. % stříbra. Perly s nízkými koncentracemi stříbra (0,2 %, 0,5 %, 1 % a 2 % Ag) byly průhledné a tedy dobře protavené. U perel s vysokým obsahem stříbra (5 % a 7 % Ag) došlo k mléčnému zakalení a to zřejmě v důsledku vyšších koncentrací stříbra ve vzorku.

Pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie byly ve vzorcích vermikulitu a montmorillonitu zjištěny jednotlivé obsahy prvků. Analýzou prvkového složení bylo zjištěno, že tyto minerály obsahují následující základní prvky: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe a Ag. Dále tyto minerály obsahují např. Ga, Ge, Ba, Sr, V apod., ale tyto prvky se v těchto minerálech vyskytují jen ve velmi nízkých koncentracích.

Z certifikovaných referenčních materiálů jílu (viz. Kapitola 3.5. Příprava referenčních materiálů a výpočet jejich koncentrací) byly tavením připraveny perly a lisováním pelety. Všechny tyto vzorky takto připravených CRM byly proměřeny na rentgenovém spektrometru. Naměřené výsledky jednotlivých CRM byly porovnány s certifikovanými hodnotami. Certifikované hodnoty CRM byly použity k výpočtu korekčního koeficientu a nejistot měření. Pomocí CRM byly korigovány naměřené koncentrace základních prvků pro vermikulit a montmorillonit. Hodnoty vypočtených koncentrací sledovaných prvků byly použity k vytvoření kalibračních modelů.

Dříve než jsme však vyvinuli metodu, jsme vyzkoušeli homogenitu perel (viz. Kapitola 3.6. Posouzení homogenity referenčních materiálů). Homogenita byla posuzována u dvou perel vermikulitu a montmorillonitu s obsahem 1 % a 7 % Ag a dále u jedné pelety obou minerálů s obsahem 1 % Ag. Obě perly i peleta byly pomocí rentgenového spektrometru analyzovány otáčením v sedmi různých polohách a poté byly analyzovány v jedné poloze opět změřené sedmkrát. Takto získané výsledky byly mezi sebou porovnány. Z naměřených hodnot byly vypočítány aritmetické průměry, odhady směrodatných odchylek (SD) a relativní směrodatné odchylky (RSD). Srovnáním RSD z obou typů měření u perel i pelet bylo zjištěno, že RSD pro oba typy měření jsou srovnatelné. Dále bylo zjištěno, že RSD jsou velmi nízké a při žádném měření jejich hodnota nepřesáhla 5 %. Z toho lze usuzovat, že homogenita připravených perel je velmi dobrá a všechny vzorky jsou tedy dobře protavené. Ze srovnání homogenity u perel a pelet vyplývá závěr, že homogenita perel je mnohem lepší. Veškeré vypočítané hodnoty i grafická srovnání jsou uvedena v kapitole 3.6. Posouzení homogenity referenčních materiálů).

Dále byla posuzována opakovatelnost přípravy vzorku. Za tímto účelem bylo připraveno sedm shodných boritanových perel vermikulitu a montmorillonitu s přibližným obsahem 1 % stříbra (viz. Kapitola 3.7. Posouzení opakovatelnosti přípravy vzorku). Při posuzování opakovatelnosti přípravy vzorku byly ze sedmi naměřených hodnot vypočítány aritmetické průměry, odhady směrodatných odchylek a RSD. Hodnoty RSD pro stanovení většiny sledovaných prvků u obou jílových minerálů se pohybovaly okolo 2 % a nepřesáhly 5 %. Z těchto výsledků lze konstatovat, že opakovatelnost přípravy tavených boritanových perel vermikulitu i montmorillonitu zvoleným postupem je velmi dobrá.

Z připravených referenčních materiálů byly sestrojeny dva kalibrační modely pro XRFS analýzu. Z původní metody s názvem „Jíly_Ag“ byla vytvořena nová metoda

označená pro vermikulit jako Jíly_Ag_V_1 a pro montmorillonit označená jako Jíly_Ag_M. Správnost nové kalibrace byla ověřena proměřením referenčních materiálů nově vytvořenými metodami. Tato kontrolní měření ukázala, že koncentrace stříbra naměřené novými metodami jsou ve velmi dobré shodě se skutečnými (vypočtenými) koncentracemi.

Výsledná kalibrace byla poté aplikována na reálný vzorek antibakteriálního Ag/jílového nanokompozitu. Z reálného vzorku byla vytavena perla a pro porovnání výsledků byla ze stejného vzorku vylisována peleta. Oba vzorky byly proměřeny na rentgenovém fluorescenčním spektrometru. Z těchto výsledků vyplývá, že po vytvoření nové kalibrace je možné určit obsah stříbra ve vzorku. Obě nově vytvořené metody jsou tedy vhodné pro přesné a správné stanovení koncentrace stříbra v kompozitních materiálech. Při porovnání výsledků bylo zjištěno, že pro ostatní prvky je nutné ještě kalibraci upravit.

Při tavení reálného vzorku nebylo možné vytavenou perlu z odlévacího talířku odloupnout. Z toho důvodu byl z původního vzorku nanokompozitu pořízen difrakční záznam, který potvrdil přítomnost kovového stříbra. Kovové stříbro by mohlo při tavení narušovat Pt/Au kelímky a talířky. Z této skutečnosti vyplývá tedy doporučení, najít nový způsob pro tavení stříbra ve vzorcích např. upravit proces tavení přidáním vhodného oxidovadla.

5. ZÁVĚR

V této diplomové práci byl zvládnut vývoj metodiky pro přesné a správné stanovení stříbra v kompozitních materiálech na bázi jílový minerál – stříbro metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie. Byly připraveny vlastní referenční materiály s určitým množstvím stříbra. Byla ověřena homogenita připravených perel a opakovatelnost jejich přípravy. Oba tyto parametry byly vyhovující. připravené referenční materiály byly použity pro sestrojení dvou kalibračních modelů. Obě sestrojené kalibrace pro vemikulit Jíly_Ag_V_1 a pro montmorillonit Jíly_Ag_M prokazovaly velmi dobré lineární průběhy. Proměřením reálného vzorku novými metodami bylo zjištěno, že obě nově vytvořené metody jsou vhodné pro stanovení stříbra ve vzorku.

Seznam použité literatury

- [1] WEISS, Zdeněk; KUŽVART, Miloš. *Jílové minerály; jejich nanostruktura a využití*. Vyd.1. Praha: Karolinum, 2005. 281 s. ISBN 80-246-0868-5
- [2] RIPPELOVÁ, Veronika; JANKŮ, Josef; KUBAL, Martin.: Modelování sorpce těžkých organických látek na jílové zeminy s přírodním obsahem organického uhlíku. *Chemické listy*. 2009, 103, s. 569 – 574
- [3] VÁVRA, V., LOSOS, Z.: Multimediální studijní texty z mineralogie pro bc. studium, Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita v Brně
< <http://www.sci.muni.cz/mineralogie/index.htm> >
- [4] MOORE, Duane; REYNOLDS, Robert. *X-ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford New York, Oxford University Press, 1997, second edition, 378 s.
- [5] EMMERICH, Katja; WOLTERS, Felicitas; KAHR, Guenter; LAGALY, Gerhard. Clay profilig: The classification of montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*. 2009, Vol. 57, s. 104 -114
- [6] http://home.zf.jcu.cz/public/departments/kpu/vyuka/pu/skripta_geologie/web-prednasky/zs/predn-12_zs.pdf
- [7] MARCOS, C.; ARGÜELLES, A.; RUÍZ-CONDE, A.; SÁNCHEZ-SOTO P. J.; BLANCO, A. Study of the dehydration process of vermiculites by applying a vacuum pressure: formation of interstratified phases. *Mineralogical Magazine*. 2003. Vol. 67(6), s. 1253 – 1268
- [8] WOLTERS, Felicitas; LAGALY, Gerhard; KAHR, Guenter; NUEESCH, Rolf; EMMERICH, Katja. A Comprehensive characterization of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*. 2009, Vol.57, s. 115 – 133
- [9] MALLA, P.B.; KOMARNENI, S. Properties and characterization of Al₂O₃-TiO₂ pillared saponite. *Clays and Clay Minerals*. 1993, Vol. 41, s. 472-483.
- [10] BRINDLEY, G.W; KAO, C.C. Formative compositions, and properties of hydroxy-Al- and hydroxy-Mg-montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 1980, Vol. 28, s. 635-443.

- [11] PRAUS, Petr; PLACHÁ, Daniela: *Vybrané kapitoly z instrumentální analýzy*. Studijní opora. 2008, 205 s.
- [12] Kolektiv autorů: *Rentgenová spektrometrie*, Sborník přednášek z kurzu, 2 THETA, Český Těšín, 2. upravené a doplněné vydání, 2005 s.285. ISBN 80-86380-17-3
- [13] BERTIN, P., Eugene. *Principles and practice of x-ray spectrometric analysis*. Plenum Press, New York - London, 1975, second edition, s. 1080
- [14] ČERNOHORSKÝ, Tomáš. *Nové směry v RTG spektrometrii*. Laboratoř atomové spektrometrie, Univerzita Pardubice
www.rmi.cz/editor/image/analytika/pdf_cz_14.pdf
- [15] NEUWIRTHOVÁ, Lucie. *Fotokatalyzátory na bázi jílových minerálů : disertační práce*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, Centrum nanotechnologií, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2009. 85 s.
- [16] Operační manuál k rentgenovému fluorescenčnímu spektrometru SPECTRO XEPOS
- [17] Příručka k tavící peci VULCAN
- [18] TERTIAN, R.; CLAISSE F. *Principles of Quantitative X-ray fluorescence analysis*. Heyden, London, 1982, second edition, 385 s.
- [19] VINKLEROVÁ, Šárka. Porovnání způsobu přípravy oxidických vzorků tavením pro analýzu metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie. *Chemické listy*. 2009, 103, s. 740 – 743
- [20] KLIKA, Zdeněk; PRAUS, Petr. *Analytická chemie I*. Vydání 1., Skriptum VŠB - Technická univerzita Ostrava, Ostrava, 2002, 178 s. ISBN 80-248-0164-7.
- [21] MELOUN, Milan; MILITKÝ, Jiří. *Statistické zpracování experimentálních dat*. PLUS, s.r.o., Praha, 1986, 839s. ISBN 80-85297-56-6

Seznam použitých zkratk

CRM	certifikované referenční materiály
ED XRF	energodisperzní rentgenová fluorescenční spektrometrie
MMT	montmorillonit
RSD	relativní směrodatní odchylka
RTG	rentgenové záření
VMT	vermikulit
XRFS	rentgenová fluorescenční spektrometrie

Seznam obrázků

- Obr. 1 Schéma tetraedrické sítě složené z tetraedrů $[\text{SiO}_4]^{4-}$
- Obr. 2 Oktaedrická síť v atomárním zobrazení. Plnými kroužky jsou znázorněny oktaedrické kationty a prázdnými kroužky anionty.
- Obr. 3 Vlevo je schématicky znázorněna síť trioktaedrická, vpravo dioktaedrická síť. Obsazené oktaedrické pozice kationty jsou označeny kroužkem.
- Obr. 4 Spojení dvou tetraedrických sítí přes roviny bazálních kyslíků těchto sítí. Plnými kroužky jsou znázorněny kationty a prázdnými kroužky anionty (kyslík).
- Obr. 5 Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů. Plnými kroužky jsou znázorněny kationty a prázdnými kroužky anionty (kyslík).
- Obr. 6 Schéma vrstvy 2:1. Plnými kroužky jsou znázorněny kationty a prázdnými kroužky tetraedrické anionty (kyslík).
- Obr. 7 Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes rovinu bazálních kyslíků tetraedrické sítě a rovinu aniontů OH^- oktaedrické sítě. Plnými kroužky jsou znázorněny kationty a prázdnými tetraedrické anionty (kyslík)
- Obr. 8 Znázornění hlavních přechodů v rentgenovém spektru pro hladiny K a L
- Obr. 9 Rentgenové fluorescenční spektrum
- Obr. 10 Schéma energodisperzního spektrometru
- Obr. 11 Rentgenový fluorescenční spektrometr SPECTRO XEPOS
- Obr. 12 Plynová tavící pec VULCAM 5MA; čelní pohled
- Obr. 13 Plynová tavící pec VULCAM 5MA; horní pohled
- Obr. 14 Boritanové perly. Vlevo je znázorněna správně vytavená perla a vpravo je zakalená perla vermikulitu se 7 % Ag.
- Obr. 15 Grafické srovnání RSD naměřených v různých polohách a v jedné poloze u perly vermikulitu s obsahem 1 % Ag.
- Obr. 16 Grafické srovnání RSD naměřených v různých polohách a v jedné poloze u perly vermikulitu s obsahem 7 % Ag.
- Obr. 17 Grafické srovnání RSD naměřených v různých polohách a v jedné poloze u pelety vermikulitu s obsahem 1 % Ag.

- Obr. 18 Grafické srovnání RSD naměřených v různých polohách a v jedné poloze u perly montmorillonitu s obsahem 1 % Ag.
- Obr. 19 Grafické srovnání RSD naměřených v různých polohách a v jedné poloze u perly montmorillonitu s obsahem 7 % stříbra
- Obr. 20 Grafické srovnání RSD naměřených v různých polohách a v jedné poloze u pelety montmorillonitu s obsahem 1 % Ag
- Obr. 21 Porovnání RSD perly vermikulitu s 1 % Ag pro měření v různých polohách, v jedné poloze a RSD pro opakovatelnost přípravy.
- Obr. 22 Porovnání RSD měření vzorku v různých polohách, v jedné poloze a pro opakovatelnost přípravy vzorku montmorillonitu s 1 % Ag
- Obr. 23 Kalibrační křivka pro stanovení stříbra ve vermikulitu
- Obr. 24 Grafické srovnání vypočítané a naměřené koncentrace u vzorku vermikulitu
- Obr. 25 Grafické srovnání vypočítané a naměřené koncentrace u vzorku montmorillonitu
- Obr. 26 Kalibrační křivka pro stanovení stříbra v montmorillonitu
- Obr. 27 Rentgenový difrakční záznam vermikulitu se stříbrem

Seznam tabulek

Tab. 1	Klasifikace planárních fylosilikátů
Tab. 2	Chemická analýzy vzorku monmorillonitů
Tab. 3	Chemické analýzy vermikulitů
Tab. 4	Navážky Ag_2O , vermikulitu (VMT), montmorillonitu (MMT) a výpočet koncentrace stříbra ve vzorku
Tab. 5	Výpočet koncentrace stříbra ve vzorku vermikulitu (VMT) – Ag_2O
Tab. 6	Výpočet koncentrace stříbra ve vzorku montmorillonitu (MMT) – Ag_2O
Tab. 7	Referenční materiály (standardy) jílu
Tab. 8	Vypočítané koncentrace sledovaných prvků u perly vermikulitu (VMT) a montmorillonitu (MMT)
Tab. 9	Vypočítané koncentrace sledovaných prvků u pelety vermikulitu (VMT) a montmorillonitu (MMT)
Tab. 10	Vypočítané koncentrace sledovaných prvků obsažených ve vermikulitu (VMT)
Tab. 11	Vypočítané koncentrace sledovaných prvků obsažených v montmorillonitu (MMT)
Tab. 12	Posouzení homogenity pro perlu s obsahem 1 % Ag změřené sedmkrát v různých polohách a sedmkrát v jedné poloze
Tab. 13	Posouzení homogenity pro perlu s obsahem 7 % Ag změřené sedmkrát v různých polohách a sedmkrát v jedné poloze
Tab. 14	Posouzení homogenity pro peletu s obsahem 1 % Ag změřené sedmkrát v různých polohách a sedmkrát v jedné poloze
Tab. 15	Posouzení homogenity pro perlu s obsahem 1 % Ag změřené sedmkrát v různých polohách a sedmkrát v jedné poloze
Tab. 16	Posouzení homogenity pro perlu s obsahem 7 % Ag změřené sedmkrát v různých polohách a sedmkrát v jedné poloze
Tab. 17	Posouzení homogenity pro peletu s obsahem 1 % Ag změřené sedmkrát v různých polohách a sedmkrát v jedné poloze
Tab. 18	Opakovatelnost přípravy vzorku u sedmi perel vermikulitu, naměřené koncentrace jsou uvedeny v hmotnostních %

Tab. 19	Opakovatelnost přípravy vzorku u sedmi perel montmorillonitu, naměřené koncentrace jsou uvedeny v hmotnostních %
Tab. 20	Koncentrace stříbra ve vermikulitu (VMT)
Tab. 21	Koncentrace stříbra v montmorillonitu (MMT)
Tab. 22	Naměřené koncentrace sledovaných prvků v perle a peletě u reálného vzorku vermikulitu